THÈSES

Parijs

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Tudor COSTEA

PREMIÈRE THÈSE

Influence des défauts cristallins sur la réactivité chimique des atomes de recul dans des composés oxygénés du chrome

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1968 devant la Commission d'Examen

MM.	J. AMIEL	Président
	M. MAGAT M. HAÏSSINSKY	Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Tudor COSTEA

PREMIÈRE THÈSE

Influence des défauts cristallins sur la réactivité chimique des atomes de recul dans des composés oxygénés du chrome

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Juillet 1968 devant la Commission d'Examen

MM.	J. AMIEL	Président
	M. MAGAT	Examinateurs
	M. HAÏSSINSKY	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé en partie à l'Institut de Physique Atomique de Bucarest et en partie au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur AMIEL qui a bien voulu accepter la direction de ce travail et dont l'appui et l'encouragement constant m'ont aidé pendant la préparation de la thèse.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur HAISSINSKY pour les discussions et les suggestions qu'il m'a faites et également d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur MAGAT pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur HENRY pour l'accueil dans ses laboratoires ainsi que pour l'intérêt et l'appui qu'il n'a pas cessé de me prodiguer pendant tout mon séjour en France.

J'adresse mes remerciements à Madame MILMAN et à Monsieur VARGAS pour les fort intéressantes discussions critiques que nous avons eues.

Je tiens à remercier également Mademoiselle MERIADEC pour l'intérêt porté pendant la rédaction de la thèse.

Je remercie enfin tout le personnel du laboratoire de radiochimie de Saclay pour l'ambiance chaleureuse trouvée.

*

A la mémoire de mon père.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554033_0031

TABLE DES MATIERES

Pages

1 - INTRODUCTION 3

1.1 - LES PROBLEMES DE LA RECHERCHE DES EFFETS CHIMIQUES DES TRANSFORMATIONS NUCLEAIRES 3

1.1.1 - Processus primaires 3

1.1.2 - Processus secondaires 5

1.1.3 - Processus tertiaires (de recuit) 7

1.2 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS CRISTALLINS SUR LA REACTIVITE CHIMIQUE DES ATOMES DE RECUL 8

1.3 - LES EFFETS CHIMIQUES DE LA REACTION NUCLEAIRE $^{50}Cr\ (n, \gamma)\ ^{51}Cr$ DANS DES COMPOSES OXYGENES DU CHROME 9

1.4 - PLAN DE LA THESE 11

2 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS INTRODUITS PAR DOPAGE $K_2 Cr O_4$ dopé au baryum 13

2.1 - INTRODUCTION 13

2.2 - PARTIE EXPERIMENTALE 13

2.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX 15

2.3.1 - L'influence des conditions d'irradiation 15

2.3.2 - Le recuit thermique 16

2.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS 24

2.4.1 - La cinétique du recuit thermique 24

2.4.2 - Considérations sur le mécanisme de recuit 39

Pages

3 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS PRODUITS PAR LES RADIATIONS IONISANTES K_2CrO_4 irradié en présence de Li_2CO_3 43

3.1 - INTRODUCTION 43

3.2 - PARTIE EXPERIMENTALE 44

3.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX 48

3.3.1 - L'influence de la dose des radiations ionisantes 48

3.3.2 - Le recuit thermique en fonction de la dose reçue 48

3.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS 57

3.4.1 - La cinétique du recuit radio-induit 57

3.4.2 - La variation de l'énergie d'activation du recuit thermique 58

4 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS INTRODUITS PAR NON-STOECHIOMETRIE Le système CrO_3 - Cr_2O_3 63

4.1 - INTRODUCTION 63

4.2 - PARTIE EXPERIMENTALE 63

4.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX 65

4.3.1 - Le calcul de la distribution des espèces de recul 68

4.3.2 - La distribution et le comportement des espèces de recul 72

4.3.3 - Le recuit isothermique 76

4.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS 81

4.4.1 - Considérations sur le processus de recul 81

4.4.2 - Considérations sur le mécanisme du recuit et de l'anti-recuit 81

4.4.3 - La variation de l'énergie d'activation du recuit 87

5 - CONCLUSIONS 89

6 - BIBLIOGRAPHIE 91

7 - FIGURES 95

1 - INTRODUCTION

1.1 - LES PROBLEMES DE LA RECHERCHE DES EFFETS CHIMIQUES DES TRANSFORMATIONS NUCLEAIRES

Du point de vue fondamental, la recherche des effets chimiques des transformations nucléaires poursuit trois objectifs majeurs. Chacun de ces objectifs est lié à une certaine catégorie de processus qui se succèdent pendant l'évolution des atomes résultant des transformations nucléaires. C'est le motif pour lequel nous allons les dénommer : processus primaires, secondaires, et tertiaires. Ainsi un premier objectif consiste à élucider la manière par laquelle les liaisons chimiques se rompent à la suite de l'évènement nucléaire (réaction nucléaire, désintégration radioactive, etc ...). L'étude des processus primaires prend en considération toutes les modalités qui conduisent à l'expulsion de l'atome de la molécule tel que le recul nucléaire, l'ionisation ou l'excitation électronique. Consécutivement, le deuxième objectif est constitué par l'étude des processus secondaires, c'est-à-dire les processus par lesquels les atomes de recul perdent leur énergie cinétique à la suite desquels ils se stabilisent sous différentes formes chimiques, inclusivement celle du composé initial. Enfin le troisième objectif réside dans l'étude de la réactivité chimique des atomes de recul. Ces processus tertiaires présentent un intérêt du point de vue de la phénoménologie, de la cinétique et du mécanisme des processus de recombinaison et de synthèse . Comme nous allons voir, les processus secondaires et les processus tertiaires présentent apparemment des domaines de superposition.

Dans le cadre de ces préoccupations, l'étude des effets chimiques des transformations nucléaires dans les composés solides s'est, grâce à l'influence décisive de l'état d'agrégation, détachée en se créant une autonomie.

Poursuivant ensuite les trois principaux mêmes objectifs, l'étude de ces processus dans les composés solides présentent des particularités liées au caractère spécial des différents états de stabilisation des atomes de recul dans le cadre du réseau cristallin. Un aspect supplémentaire - qui s'est montré particulièrement fructueux - consiste dans la recherche de l'influence des défauts cristallins sur la stabilisation et la réactivité des atomes de recul. La nature et la concentration des défauts conditionnent d'une manière implicite le comportement des atomes de recul, qu'il s'agisse de défauts pré-existant dans les cristaux ou résultant de l'action de l'irradiation. Ainsi par l'introduction délibérée des différents défauts cristallins, ont pu être attaqués des problèmes concernant la cinétique et le mécanisme qui gouvernent la réactivité des atomes de recul.

1.1.1 - Processus Primaires

La première conséquence d'une réaction nucléaire a été découverte par SZILARD et CHALMERS (1) en 1934. Ils ont irradié aux neutrons l'iodure d'éthyle et ont observé qu'une importante fraction de radioiode résultant de la réaction nucléaire $^{127}I(n, \gamma)^{128}I$ a pu être séparée sous la forme d'iode minéral. Donc, à la suite de la réaction nucléaire, les liaisons chimiques ont été rompues. C'est le

mérite de FERMI et de ses collaborateurs (2) d'avoir expliqué le phénomène. Ainsi le recul imprimé par l'émission des quanta γ de capture est responsable de la rupture des liaisons chimiques. Le noyau composé émet l'énergie de liaison sous forme de quanta γ. Généralement cette énergie est de 6-9 MeV. Dans le cas où un seul quantum est émis, l'énergie de recul peut être calculée conformément à la formule :

$$E_M = 537 \frac{E_\gamma^2}{M} \qquad (1)$$

où E_γ, l'énergie du quantum γ s'exprime en MeV, M la masse du noyau cible en u.m.a. et E_M résulte en eV.

A - Recul nucléaire

La valeur exacte de l'énergie de recul est pourtant différente de la valeur obtenue par l'application de la formule (1). Dans la plupart des cas, l'énergie d'excitation du noyau composé est émise sous la forme d'une cascade de quanta γ, dont les valeurs sont connues pour une nombreuse série de noyaux mais dont les distributions angulaires sont pratiquement inconnues. Ce fait est très important parce que finalement l'énergie de recul réelle est considitionnée par la somme vectorielle des moments individuels des quanta.

Il y a des travaux dans lesquels on a essayé de calculer la distribution énergétique des atomes de recul en omettant les cascades de faible probabilité ou en n'utilisant que les quanta dont la somme des énergies correspond à l'énergie de liaison. La distribution des probabilités des cascades individuelles a été évaluée en considérant l'émission au hasard. La courbe de la distribution des énergies de recul a été calculée en tenant compte de la fréquence d'apparition des différentes cascades.

Une correction supplémentaire qui doit être appliquée à la formule (1) consiste dans le fait que la molécule elle-même peut prendre une partie du moment des quanta γ. Le phénomène est connu sous le nom d'effet SUESS (3). Dans le cas des molécules biatomiques l'énergie disponible pour la rupture des liaisons chimiques est :

$$E_R = E_M \frac{M'}{M + M'} \qquad (2)$$

où M' est la masse du reste moléculaire.

B - Ionisation

Un effet additionnel qui a d'importantes conséquences chimiques est la conversion interne des rayons γ. Couramment ces phénomènes accompagnent les réactions n, γ et les transitions isomériques. La conversion des rayons γ conduit à des lacunes électroniques dans les couches intérieures de l'atome. Une conséquence directe de ces lacunes électroniques est l'éjection d'électrons (l'effet Auger) ou de rayons X (la fluorescence). Dans les deux cas apparaissent des lacunes supplémentaires dans les autres couches; ces processus évoluent en cascade. Finalement, l'atome acquiert une grande charge positive. Approximativement dans 20 % des cas la valeur de celle-ci est de 8 unités de charge. D'une manière évidente cette grande charge conduit à la rupture des liaisons chimiques.

BOHR (4) a montré que l'ionisation peut aussi intervenir quand la vitesse du noyau est supérieure à la vitesse des électrons périphériques. Couramment, on considère que l'ionisation a lieu quand l'énergie du noyau de recul E (eV) est supérieure à la valeur :

$$E = 10^3 M \qquad (3)$$

où M est la masse exprimée en u . m . a .

C - Excitation

Le phénomène intervient dans le cas où la réaction nucléaire modifie la charge du noyau. Par conséquent la rupture des liaisons chimiques à la suite des réactions n, γ peut être due seulement au recul nucléaire ou à la conversion interne des rayons γ de faible énergie.

1.1.2 - Processus Secondaires

On a observé qu'une fraction importante de l'activité totale peut être séparée sous la forme du composé initial. Cette fraction a été nommée rétention. La rétention dans les gaz est de 0 - 10 % mais dans les liquides et les solides sa valeur est d'habitude beaucoup plus grande et peut atteindre 90 % ou plus. L'inefficacité nucléaire, c'est-à-dire les cas dans lesquels l'énergie des atomes de recul est inférieure à celle de la liaison chimique, peut conduire à une rétention primaire. Mais les calculs concernant l'annulation des moments des quanta γ indiquent des valeurs extrêmement petites (1 - 2 %) pour la rétention primaire.

Pour expliquer les valeurs élevées de la rétention on a admis l'existence des processus secondaires par lesquels les atomes de recul reforment le composé initial. Les modèles successifs qui ont été proposés essayaient d'expliquer tant la rétention que la distribution des espèces radioactives, puisque en dehors du composé parent il résulte une série de composés radioactifs plus ou moins proches de celui-ci.

Nous allons énumérer successivement les modèles proposés. Tous ces modèles sont basés sur les différentes modalités par lesquelles les atomes de recul perdent leur énergie cinétique afin de se stabiliser sous une certaine forme chimique.

A - Le modèle des collisions élastiques

Dans le modèle proposé par LIBBY et développé ensuite par MILLER et al (6) on considère que les atomes de recul perdent leur énergie par des collisions de type bille de billard avec les atomes des molécules qui se trouvent le long de leur parcours. Le modèle explique surtout la rétention mais pas la distribution des produits radioactifs.

B - Le modèle des collisions élastiques et non élastiques

LIBBY (7) a réadapté le modèle initial en admettant qu'après un premier stade qui a lieu à des énergies supérieures à 100 eV, et qui se caractérise par des collisions élastiques, un second stade intervient pendant lequel les collisions non élastiques sont prépondérantes. Les collisions non élastiques,

contrairement aux collisions élastiques, sont considérées comme des interactions avec la molécule entière. Ainsi les produits résultant du stade épithermique sont différents de ceux formés pendant le stade chaud (grande énergie).

C - Le modèle des réactions épithermiques

La nonconcordance des modèles antérieurs avec les données expérimentales a conduit MILLER et DODSON (8) à un nouveau modèle qui suppose la formation de complexes intermédiaires excités entre les atomes de recul et les molécules rencontrées sur le parcours. Les différentes voies de décomposition de ceux-ci conduisent à une variété de produits radioactifs.

D - Le modèle de la fragmentation au hasard

En niant l'existence des processus élastiques dans les milieux condensés, WILLARD (9) affirme que tous les processus sont non élastiques. La recombinaison des atomes de recul avec les radicaux, résultant des collisions, peut expliquer la grande variété de produits mais pas les pourcentages élevés de la rétention.

Tous ces modèles ont été proposés pour expliquer la rétention et la distribution des espèces de recul spécialement dans les composés organiques halogènés, donc dans les liquides. L'application de ces concepts, et surtout leur critique, aux réactions de recul dans l'état gazeux ou dans l'état solide, ont mené au développement de théories avancées dans lesquelles le caractère des processus spécifiques des différents états d'agrégation a une grande importance. Nous n'insisterons pas sur la théorie des réactions de recul dans les gaz proposée par ESTRUP et WOLFGANG (10).

Dans le cas des réactions de recul dans les composés solides, les modèles actuels se fondent sur les théories de la physique des solides concernant les dégâts produits par les rayonnements ionisants. On peut parler de trois concepts qui se sont imposés.

E - Le modèle de la perte des ligands

Imaginé pour expliquer la distribution des produits de recul dans les composés solides, ce modèle proposé par LIBBY (11) est basé sur l'hypothèse que l'atome central d'un ion complexe perd par recul un ou plusieurs ligands. Les produits obtenus par la dissolution sont dus, dans ce cas, à l'interaction des différentes espèces, existant dans le cristal, avec le solvant. Nous reviendrons par la suite sur cette théorie qui a été utilisée dans le cas des chromates.

F - Le modèle de la zone chaude

HARBOTTLE et SUTIN (12) ont appliqué le concept de «pic thermique» (13) aux réactions de recul. Ainsi l'atome de recul dissiperait son énergie en déplaçant les atomes du réseau cristallin et en réchauffant une zone d'environ 1.000 atomes à la température de fusion du cristal. La vie de la zone chaude est de 10^{-11} s, temps pendant lequel des réactions chimiques peuvent avoir lieu. Au cours de la recristallisation de la zone chaude une partie des atomes de recul peut reformer le composé initial ; une autre partie reste sous forme de défauts qui ont la possibilité de recuire pendant les traitements thermiques ultérieurs.

G - Le modèle des collisions focalisées

La distribution des produits de recul a conduit MULLER (14) à la reconsidération des modèles antérieurs. En adaptant le concept des «collisions focalisées» (15) aux atomes de recul d'énergie d'environ 100 eV, il résulte pour ceux-ci des parcours très petits, de quelques distances interatomiques au maximum, et un désordre relativement réduit comparé à celui produit par les pics thermiques. La rétention primaire est due en ce cas aux «focusons». De plus, certains atomes peuvent remplacer d'autres atomes ou devenir des atomes déplacés. Ces derniers vont participer aux processus tertiaires de recuit.

.1.1.3 - Processus Tertiaires (de recuit)

On a observé que les atomes piégés dans le cristal irradié ont une réactivité accentuée; habituellement, ils ont tendance à reformer le composé initial. Ces processus portent le nom des processus de recuit.

La première mise en évidence du recuit des atomes de recul a été rapportée par WILLIAMS (16) qui a observé que concomitamment de la diminution de l'activité spécifique des atomes de recul, leur rétention augmente pendant l'irradiation dans la pile. Le premier phénomène est dû à la radiolyse, tandis que le deuxième est lié à un processus de recuit sous l'action des rayonnements ionisants.

Aussi, en réchauffant les cristaux irradiés de $K_2 CrO_4$, GREEN et MADDOCK (17) ont observé une augmentation de la rétention, c'est-à-dire un recuit thermique (ou thermorecuit).

Outre le radiorecuit, concomitant ou ultérieur à l'irradiation, et le thermorecuit, on connaît actuellement des recuits sous l'action de la lumière (photorecuit) (18) et de la pression (compressorecuit) (19).

Le recuit thermique a été étudié intensivement, l'intérêt provenant du fait que les processus de recombinaison n'obéissent pas à des cinétiques simples et que pour l'instant on n'est pas encore arrivé à un mécanisme généralement valable pour ces processus.

On a considéré que le processus de recuit consistait dans la recombinaison des paires d'atomes interstitiels (de recul) et de lacunes associées. Une difficulté provient du fait que dans plusieurs cas la lacune associée doit être regardée comme étant les restes piégés de la molécule ou de l'ion initial. Dans une première étape de recherche, on a essayé d'expliquer les courbes isothermiques de recuit par des cinétiques qui correspondent à un certain mécanisme. Ainsi une série de cinétiques a été utilisée successivement dans le but d'établir le mécanisme.

Dans une première catégorie de cinétiques on considère la recombinaison des paires initialement en corrélation, par la migration soit des atomes interstitiels soit des lacunes associées.

Dans le cadre de cette catégorie on a appliqué la cinétique de la recombinaison simple du premier ordre, proposée par BROWN et al.(20). Les données expérimentales indiquent qu'une courbe isothermique de recuit peut être décomposée en plusieurs portions, chacune correspondant à un processus distinct du premier ordre. Il est difficile d'imaginer ce que représentent ces processus dans le cadre de la recombinaison des espèces de recul. Une autre difficulté consiste dans le fait que la concentration initiale des différentes classes de fragments supposés n'est pas la même pour toutes les températures de recuit.

Une variante de cette cinétique dans laquelle intervient un facteur qui dépend du potentiel électrostatique dû à l'attraction coulombienne des ions de charges opposées qui se recombinent, a été proposée par MADDOCK et DE MAINE (21). Ce modèle a pu expliquer une série de traits phénoménologiques mais il ne permet pas le traitement quantitatif du recuit et, de plus, il est difficile de l'appliquer aux systèmes, où n'intervient pas une recombinaison d'ions de charges opposées.

Une autre théorie, proposée par FLETCHER et BROWN (22), suppose que les atomes ou les ions interstitiels, qui se trouvent hors de la zone déformée, ont la même probabilité de migration dans toutes les directions. Il en résulte une cinétique des processus au hasard. Les courbes expérimentales ne semblent pas avoir l'allure qui correspondrait à cette cinétique. On est arrivé au même résultat si on applique des cinétiques de deuxième ordre, d'échange thermique, de recristallisation de la zone chaude, etc..

Beaucoup plus fructueuse a été l'application de cinétiques apparemment plus complexes qui utilisent des fonctions différentes de recuit (FLETCHER et BROWN (22)) ou qui considèrent que les processus sont distribués en énergie d'activation (VAND et PRIMAK (23)).

1.2 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS CRISTALLINS SUR LA REACTIVITE CHIMIQUE DES ATOMES DE RECUL

Par irradiation dans le réacteur nucléaire des composés solides, le réseau cristallin est endommagé à la suite de l'apparition de défauts. Ces défauts peuvent être atomiques (atomes interstitiels, lacunes, etc...) ou électroniques (électrons piégés, trous, excitons, etc...). Aussi l'agglomération des défauts atomiques conduit aux macrodéfauts (cavités, dislocations, etc..). La concentration des défauts est une fonction de la dose de rayonnement reçue. En même temps la rétention des atomes de recul est également une fonction de la dose. On a donc supposé que le recuit des atomes de recul est influencé par les défauts dus à l'irradiation.

Un argument en faveur de cette supposition a été fourni par les expériences de COBBLE et BOYD (24). Ceux-ci ont observé que par l'exposition aux rayons γ des cristaux irradiés dans la pile, a lieu un processus de radiorecuit. Ils ont constaté également que le processus est dépendant de la température à laquelle l'exposition a lieu. A la température de l'azote liquide le recuit est substantiellement diminué. Or, on sait qu'aux basses températures les défauts sont «congelés», leur réactivité augmentant avec la température.

L'étude du recuit thermique a contribué essentiellement à l'élucidation du rôle des dégâts, produits par l'irradiation, dans la réactivité des atomes de recul. On a observé que les courbes de recuit thermique ont des allures différentes en fonction de la dose reçue pendant l'irradiation dans le réacteur. On a affirmé que le recuit est d'autant plus accentué, que plus élevée a été la dose reçue. Dans ce cas, comme une mesure du recuit on a considéré la rétention au pseudo-plateau R_∞ (25, 26). Au contraire, les résultats semblent être diamétralement opposés si on prend en considération l'augmentation de la rétention $R_\infty - R_o$ (27, 28).

Ces expériences ont conduit à l'idée de l'introduction délibérée de défauts, puis l'étude de leur influence sur le recuit thermique. MADDOCK et VARGAS (29) ont rapporté des comportements différents vis-à-vis du recuit thermique pour le chromate de lithium naturel et celui de lithium enrichi en isotope

^{7}Li. Le phénomène a été interprété comme dû aux défauts produits par la réaction nucléaire $^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$. Les composés irradiés préalablement avec des électrons de haute énergie (29, 30) présentent également des comportements différents. On a aussi introduit des défauts par des procédés mécaniques. Des dislocations et vraisemblablement des atomes interstitiels ont été obtenus par le broyage des cristaux (35) ou par compression (31). Une autre méthode consiste dans la «congélation» des lacunes par trempe (36). Le dopage des cristaux avec des cations de valence supérieure produit également des lacunes cationiques (32). Une nouvelle méthode a été proposée, en utilisant des composés non-stoechiométriques (33). Dans la plupart des cas on a tiré la conclusion que le recuit thermique est plus prononcé dans les cristaux qui contiennent des défauts. Cette affirmation doit être regardée critiquement parce qu'elle résulte de l'application partielle de certains critères qui eux-mêmes sont à leur tour arbitraires.

Des recherches relativement récentes ont indiqué que dans le cadre du recuit thermique on peut distinguer plusieurs groupes de processus (34, 45). COLLINS et HARBOTTLE (34) ont montré que tous les processus ne sont pas influencés par les défauts cristallins. Ainsi ils ont mis en évidence un recuit intrinsèque qui ne dépend pas de la dose d'irradiation et qui est suivi d'un recuit promu par les défauts, qui bien entendu dépend de la dose.

L'étude de l'influence des défauts a contribué au développement des théories concernant le mécanisme du recuit, ou plus généralement, la réactivité des atomes de recul. Le problème n'est pas encore élucidé. On a proposé des mécanismes basés sur l'interaction avec des défauts atomiques - spécialement avec les lacunes - ou bien des processus électroniques basés sur la capture ou la libération soit des trous, soit des électrons (35, 36, 37). Le problème présente de l'intérêt du point de vue tant de la cinétique que du mécanisme, puisqu'il est essentiel de savoir si le recuit des atomes de recul est un processus dans lequel intervient un transport de masse (diffusions atomique, ionique, radicalaire, de nature interstitielle ou lacunaire) ou un transport de charge (migration des electrons ou des trous).

1.3 - LES EFFETS CHIMIQUES DE LA REACTION NUCLEAIRE $^{50}Cr(n, \gamma)^{51}Cr$ DANS LES COMPOSES OXYGENES DU CHROME

Les chromates, et spécialement le chromate de potassium, ont été intensément étudiés. Les avantages de ce système sont nombreux. Du point de vue nucléaire le radiochrome, résultant de la réaction $^{50}Cr(n, \gamma)^{51}Cr$, est un isotope qu'on obtient relativement facilement par l'irradiation dans la pile, à cause de ses caractéristiques (l'abondance naturelle de ^{50}Cr est de 4,3 % , la section efficace de la réaction nucléaire est de 17 b, la période de 27,8 jours). On peut facilement détecter à l'aide d'un scintillateur, sa raie de désintégration de 324 keV. Les calculs ont démontré que plus de 98 % des atomes de recul ont des énergies supérieures à 50 eV (38) (l'énergie de la raie γ de capture est de 9,25 MeV). La stabilité chimique accentuée du chromate de potassium, son point de fusion relativement élevé (968° C), sa radiostabilité, la possibilité de dopage, les analyses chimiques et radiochimiques simples, constituent des avantages pour l'étude des effets chimiques de la réaction nucléaire citée.

Les premiers travaux ont montré que par la dissolution dans l'eau des chromates irradiés on obtient deux fractions : le chromate radioactif (la rétention) et le radiochrome trivalent (17, 39). Pour expliquer la distribution chimique des atomes de recul, GREEN et al (40) ont fait appel au modèle de LIBBY (11) qui supposait que par recul l'atome central d'un oxyanion perdait ses ligands (sous forme d'atomes dans le cas des éléments électronégatifs et sous forme d'ions dans le cas contraire). Pour le chromate la théorie prévoyait les espèces suivantes :

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{-nO^{2-}} CrO_4^{2-},\ CrO_3,\ CrO_2^{2+},\ CrO^{4+},\ Cr^{6+} \qquad (I)$$

Par dissolution les trois premières espèces donnent, par hydrolyse, du chromate, les autres (la dernière étant considérée peu probable) par réduction du chrome trivalent $Cr\ (H_2O)_6^{3+}$.

Ainsi le recuit thermique revenait à la recombinaison des fragments avec les ions d'oxygène conformément au schéma :

$$CrO^{4+} \xrightarrow{+O^{2-}} Cr_2^{2+} \xrightarrow{+O^{2-}} CrO_3 \xrightarrow{+O^{2-}} CrO_4^{2-} \qquad (II)$$

Le modèle de la recombinaison des paires initialement en corrélation par attraction électrostatique proposé par MADDOCK et DE MAINE (21) pouvait expliquer l'allure des courbes cinétiques. Un des succès de ce modèle a été d'expliquer et de confirmer la linéarité entre la fraction recuite $R_\infty - R_o$ et $1/T$ (°K), linéarité connue sous le nom de la règle de MADDOCK.

La rétention plus grande du radiochrome dans les cristaux mixtes de $K_2CrO_4 : K_2SO_4$ et plus petite dans les cristaux mixtes de $K_2CrO_4 : K_2BeF_4$ par rapport à celle du chromate pur a été considérée comme un argument en faveur du même modèle (21, 41).

Longtemps ce modèle des réactions de recul dans les oxyanions, a été considéré comme valable. Sans infirmer les résultats expérimentaux antérieurs, une série plus récente de travaux a fourni des données qui de moins en moins peuvent être mises en accord avec les conceptions initiales.

Ainsi une première catégorie de données provient de l'étude de l'influence des défauts cristallins. Un modèle qui a essayé d'interpréter la contribution des défauts cristallins dans les processus de recuit a été proposé par MADDOCK, VARGAS et ANDERSEN (35, 35, 42). Le maintien comme espèce réactive de l'entité CrO^{4+} soulève de très difficiles problèmes d'interprétation.

Un second résultat contradictoire est le fait qu'on obtient la même rétention en dissolvant le bichromate dans des solutions non-aqueuses et dans des solutions aqueuses (43). Cette constatation est en contradiction avec l'hypothèse de l'influence du pH, qui d'ailleurs a été contestée pour d'autres systèmes (44).

Une troisième catégorie de résultats récents sur la distribution des produits radioactifs rapportés par ANDERSEN et OLESEN (45) et révisés par GUTLICH et HARBOTTLE (46) indique l'existence de plusieurs espèces de chrome radioactif tels que des dimères et polymères de Cr III et même de Cr II.

Enfin APERS et al. (47, 48) ont montré une similarité poussée entre le comportement du chrome de recul, produit par irradiation neutronique et celui du chrome radioactif, introduit par dopage. On a nommé recuit par transfert, le passage thermoactivité du chrome de dopage dans le chromate. Le même problème a été observé dans le chromate de potassium qui a été dissous après l'irradiation puis recristallisé (38). Il est très significatif que l'identité chimique de différentes fractions ne se modifie pas par dissolution et recristallisation. Le même processus de recuit a été observé dans le cas des chromates et d'autres produits oxygénés ou non-oxygénés bombardés avec des ions accélérés de radiochrome (49).

Dans toutes les situations la distribution des fragments radioactifs entre Cr II, Cr III, CrIII-Cr III, CrIII-polymères et CrO_4^{2-} dépend de la composition chimique des cristaux irradiés. Par exemple, Cr II apparaît de façon notoire dans les composés chromiques ou dans les cristaux mixtes de $K_2CrO_4 : K_2BeF_4$ (37).

En ce qui concerne la cinétique du recuit thermique du chromate de potassium, ANDERSEN et OLESEN (45) ont observé trois groupes distincts de processus, qui ont lieu à partir de 30° C. Le traitement isothermique a indiqué pour les deux premiers une cinétique simple du premier ordre et pour le dernier correspondant aux températures supérieures à 140° C, une cinétique avec une énergie d'activation distribuée en spectre. Le traitement tempéré indique toujours des cinétiques de premier ordre. Récemment GUTLICH et HARBOTTLE (50) ont montré, en appliquant un traitement isochrone, que le recuit thermique présente quatre paliers au lieu de trois.

1.4 - PLAN DE LA THESE

Dans le but d'élucider les mécanismes qui gouvernent la réactivité des atomes de recul dans les composés solides, nous avons étudié l'influence des défauts cristallins sur les processus de recul. On a choisi le chromate de potassium et différents oxydes de chrome, d'une part, à cause de nombreuses informations sur le comportement des atomes de recul de radiochrome et de l'autre à cause de la possibilité d'introduire des défauts par différentes méthodes. L'étude de la cinétique des processus de recuit thermique nous a permis le calcul des énergies d'activation. La comparaison des énergies d'activation a été considérée comme critère pour évaluer l'influence de la concentration des défauts.

Les défauts cristallins ont été introduits par trois méthodes différentes : le dopage avec des cations de valence supérieure, l'irradiation en présence de carbonate de lithium et la préparation des composés non-stoechiométriques.

Dans la première partie de l'étude, l'on expose les résultats sur le recuit thermique dans le chromate de potassium pur et dopé avec du chromate de baryum. Après la partie expérimentale, on discute l'influence des conditions d'irradiation. On présente également la théorie et le traitement mathématique de la cinétique du recuit thermique. En établissant la cinétique on détermine l'énergie d'activation et on propose un mécanisme de réaction basé sur l'influence des défauts introduits par dopage.

La seconde partie s'occupe de la recherche de l'influence de la dose et de l'intensité de la dose sur le recuit concomitant de l'irradiation et sur le recuit thermique dans le chromate de potassium pur ou irradié en présence du carbonate de lithium, des dérangements supplémentaires résultant de la dissipation de l'énergie de la réaction nucléaire $^6Li(n, \alpha)^3H$. Finalement on interprète les résultats par la théorie des effets de l'irradiation.

Dans la troisième partie on étudie l'influence des défauts introduits par non-stoechiométrie dans le cas des oxydes de chrome de la série CrO_3- Cr_2O_3. On analyse la distribution des produits radioactifs en fonction de la non-stoéchiométrie et des phases cristallines en contact. De plus, on suit leur comportement pendant le traitement thermique. On détermine les énergies d'activation du recuit thermique et on interprète les résultats en proposant un mécanisme en accord avec les propriétés de semi-conductibilité propres aux différents oxydes.

A la fin on fait une discussion comparative sur les effets des différentes façons d'endommager le réseau cristallin, en ce qui concerne les processus de recuit en général et le recuit thermique en particulier. A la suite des conclusions obtenues, on propose un mécanisme général du recuit thermique des atomes de radiochrome de recul dans les composés oxygénés, basé sur des processus électroniques.

2 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS INTRODUITS PAR DOPAGE

K_2CrO_4 dopé au baryum

2.1 - INTRODUCTION

L'utilisation du dopage, comme méthode d'introduction de défauts dans un réseau cristallin, pour étudier leur influence sur le comportement des atomes de recul, a été proposée par ANDERSEN et MADDOCK (32). En dopant le chromate de potassium avec des concentrations différentes de chromate de calcium (10^{-4} - 10^{-2} M), ils ont observé que la sensibilité au recuit thermique du composé dopé est supérieure à celle du composé pur. Par l'augmentation de la sensibilité, ils entendaient une valeur supérieure du pseudo-plateau, R_∞, et en même temps - dans le cas de rétentions initiales, R_o, égales - un pourcentage plus grand de recuit, $R_\infty - R_o$. Une première conclusion a été que le recuit est favorisé par les lacunes positives résultant du remplacement des ions monovalents de potassium par les ions bivalents de calcium.

La recherche ultérieure, par les mêmes auteurs (36), de l'influence des concentrations variables de différents ions tels que Tl^+, Ca^{2+} et La^{3+} a mis en évidence la différence de comportement des atomes de radiochrome de recul, en ce qui concerne tant la rétention initiale que le recuit thermique. Les dernières recherches de ANDERSEN et OLESEN (45) ont montré une non-reproductibilité des résultats dans le cas de K_2CrO_4 dopé au calcium, qui est apparemment fonction de différences dans les conditions d'irradiation . En même temps ils ont observé des comportements différents des atomes de recul en présence d'ions bivalents similaires (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). L'interprétation de ces effets par l'intervention exclusive des lacunes n'étant pas satisfaisante, il est en plus nécessaire d'envisager l'influence de tensions locales produites dans le réseau ainsi que le caractère chimique de l'élément dopant.

Essayant d'élucider ces contradictions nous avons étudié le chromate de potassium dopé avec du chromate de baryum. Dans un article, basé sur des résultats préliminaires, nous avons proposé l'interprétation de la non-reproductibilité des données obtenues dans différentes conditions d'irradiation et celle de la sensibilité au recuit thermique en tenant compte de l'énergie d'activation et des facteurs qui peuvent l'influencer (51). L'estimation de la valeur de l'énergie d'activation a été faite par l'intermédiaire de la grandeur F (E), c'est-à-dire la pente des courbes R_T (1/T). L'application de la règle de MADDOCK (21) au traitement thermique isochrone ne permettant pas le calcul de la valeur de E, on a étudié le recuit isothermique afin de déterminer E et de vérifier les hypothèses avancées. Les résultats nous ont permis ensuite de proposer un mécanisme du recuit des atomes de recul (52).

2.2 - PARTIE EXPERIMENTALE

A - Préparation des échantillons

Les composés dopés ont été préparés par la fusion à 1000°C des mélanges de K_2CrO_4 et $BaCrO_4$ dans les proportions de 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} M $BaCrO_4$. Les échantillons ont été refroidis très lentement,

en les laissant dans le four jusqu'à son refroidissement à la température ambiante. Ce procédé a été appliqué afin d'écarter la possibilité de congeler des défauts supplémentaires par la trempe qui aurait accompagnée la chute brusque de température. Les masses obtenues après la recristallisation ont été broyées. On a utilisé des substances Merck p.a.

B - Conditions d'irradiation

Les échantillons ont été irradiés dans des capsules d'aluminium, en présence d'air, dans la zone active (A) et dans la colonne thermique (B) du réacteur VVR-S (ou IFA) de l'Institut de Physique Atomique de Bucarest. Les échantillons C ont été aussi irradiés dans la colonne thermique mais dans un tube de plomb d'épaisseur 6 mm. L'intensité de la dose des rayons γ a été déterminée à l'aide du dosimètre d'acide oxalique. La température de l'irradiation a été évaluée en irradiant des substances avec des points de fusion différents. Les conditions d'irradiation ont été les suivantes :

TABLEAU 1

Conditions d'irradiation de $K_2 CrO_4$ dopé au baryum

Echantillon	ϕ_{th} ($cm^{-2} s^{-1}$)	ϕ_{rap} ($cm^{-2} s^{-1}$)	δ_γ ($rad\ h^{-1}$)	T (° C)	t (h)
A	$5,0.10^{12}$	$1,0.10^{13}$	$1,1.10^{8}$	130 - 170	1
B	$1,2.10^{11}$	$6,3.10^{9}$	$3,3.10^{5}$	40	88
C	$1,2.10^{11}$	$6,3.10^{9}$	$2,5.10^{5}$	40	2

C - Analyse radiochimique

Les échantillons irradiés ont été dissous dans une solution aqueuse de $Cr(H_2O)_6^{3+}$ utilisé comme entraîneur, légèrement acidifiée (HCl). La séparation des fractions radioactives de chromate et de non-chromate a été réalisée par le passage de la solution sur une colonne d'échangeur d'ions (cationite). Les résultats sont identiques à ceux obtenus par la précipitation du chromate de plomb. Pour le mesurer, $PbCrO_4$ a été dissous soit dans HNO_3 conc, soit dans une solution concentrée de KOH.

D - Mesure de l'activité

La radioactivité des fractions séparées a été mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation muni d'un cristal de NaI (Tl). La rétention R représente le pourcentage d'activité séparée sous forme de chromate.

E - Traitement thermique

Le recuit thermique, isochrone ou isothermique, a été étudié par chauffage des échantillons, dans une étuve thermostatée (± 1° C), en présence d'air. Le traitement thermique a été effectué entre 110° C et 315° C.

2.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons montrer de quelle façon se manifeste l'influence des conditions d'irradiation sur la rétention initiale, puis les isothermes et les isochrones de recuit des échantillons qui ont été soumis à différentes doses d'irradiation.

2.3.1 - L'influence des conditions d'irradiation

On a déterminé les rétentions initiales des échantillons irradiés dans les conditions A, B et C. L'influence des conditions d'irradiation et du dopage est représentée dans la figure 1. On observe que la rétention est plus élevée pour les échantillons soumis à des doses plus grandes. Dans le cas des échantillons A, les valeurs élevées de la rétention sont dues à la température d'irradiation car la rétention de $K_2 CrO_4$ correspondant à la dose de 10^8 rad est plus basse comme nous le verrons au paragraphe 3.3.1. Nous y trouverons également l'explication de la valeur relativement basse des rétentions des échantillons C qui ont reçu des doses de rayons γ de 5.10^5 rad. Les échantillons B (dose de 3.10^7 rad) ont des rétentions plus élevées que les échantillons C à cause du recuit ayant lieu pendant l'irradiation.

En plus de l'influence de la dose des rayons γ et de la température d'irradiation, on peut remarquer un effet de la concentration du dopant. Ainsi pour les échantillons A et B, les concentrations de 10^{-4}M $BaCrO_4$ provoquent une augmentation considérable de la rétention initiale par rapport au composé pur. Pour des concentrations supérieures à 10^{-4} M, la rétention diminue progressivement devenant inférieure à celle du chromate pur. Dans le cas des échantillons C, la concentration du dopant n'a pas une influence aussi accentuée sur la rétention.

Une première constatation conduit donc au fait qu'on ne peut tirer des conclusions sans connaître la cinétique du recuit radio-induit, cinétique que nous discuterons au paragraphe 3.4.1.

En même temps, ces expériences montrent une source de la non reproductibilité des données rapportées jusqu'à présent.

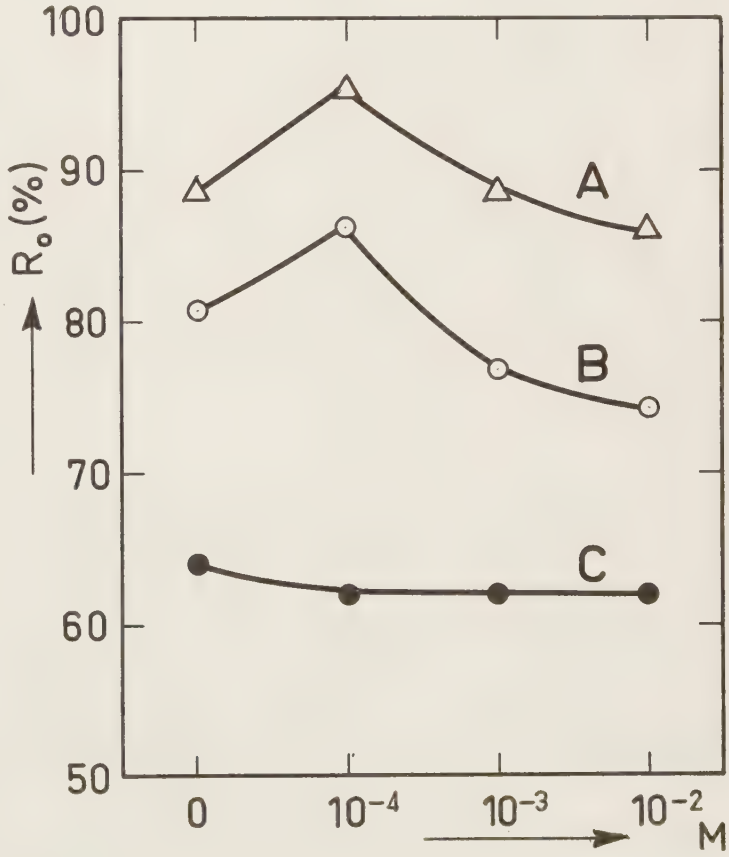

Figure 1
L'influence des conditions d'irradiation et du dopage sur la rétention initiale dans $K_2 Cr O_4$ pur et dans $K_2 Cr O_4$ dopé avec du $Ba Cr O_4$

2.3.2 - Le Recuit Thermique

Un nombre suffisant d'isothermes de recuit permet d'établir la cinétique des processus, de calculer les énergies d'activation et, implicitement, d'avoir la possibilité de vérifier l'un ou l'autre des mécanismes possibles pour expliquer la réactivité des atomes de recul. En vue d'obtenir les isothermes de recuit, les échantillons C et B ont été soumis à un traitement thermique, à des températures comprises entre 110°C et 315°C, pour des durées allant jusqu'à 30 heures.

Les figures 2-5 présentent les isothermes de recuit de $K_2 CrO_4$ pur et dopé avec $BaCrO_4$ à différentes concentrations, irradiés dans les conditions C, et la figure 6 les mêmes isothermes pour les échantillons irradiés dans les conditions B .

On remarque, d'un côté, que les isothermes de recuit pour tous les échantillons présentent l'allure habituelle rencontrée dans la plupart des cas étudiés, c'est-à-dire : une augmentation rapide de la rétention pendant les premières heures de chauffage suivie d'un stade caractérisé par des pseudo-plateaux dépendant de température. D'un autre côté, et cela est très important, on observe que pour les mêmes températures le recuit est plus prononcé dans les échantillons C que dans les échantillons B. Autrement dit l'effet de la dose de rayons γ reçue pendant l'irradiation est évident. Ainsi les échantillons C irradiés à une dose de 5.10^5 rad ont une sensibilité vis-à-vis du recuit thermique beaucoup plus grande que les échantillons B qui ont reçu une dose γ de 3.10^1 rad. Ces résultats concordent avec les observations que nous avons faites pour le nitrate hexammino-cobaltique (27) et celles de VARGAS et ses collaborateurs (28) pour l'acétylacétonate de cobalt III.

Le nombre relativement plus grand d'isothermes de recuit obtenu pour les échantillons C nous a permis de vérifier la règle de MADDOCK, en figurant les valeurs de la rétention après 10 heures de chauffage, $R_{10\,h}$, en fonction de l'inverse de la température absolue, 1/T. Pour le domaine de température utilisé (150 - 247°C) on a obtenu des droites. Les résultats sont présentés dans la figure 7. Ces diagrammes nous ont permis de déterminer les températures-seuil de recuit, T_o, et d'évaluer qualitativement l'énergie d'activation, par l'intermédiaire de la valeur F (E), c'est-à-dire de la pente des droites de MADDOCK.

Ainsi par l'extrapolation des valeurs R_o de ces droites nous avons déterminé les valeurs T_o . Pour le chromate pur la température-seuil est de 125-130°C. Dans le cas des composés dopés, T_o décroît sensiblement au-dessous de cette valeur, atteignant pour l'échantillon de 10^{-4} M la valeur de 85-90° . Pour vérifier expérimentalement ces faibles températures seuil, nous avons chauffé les échantillons respectifs à différentes températures comprises entre T_o - déterminé graphiquement - et 140°C. Dans tous les cas on a obtenu un pourcentage variable de recuit, confirmant ainsi les données obtenues par extrapolation. De plus, ces valeurs indiquent que les températures-seuil déterminées correspondent au dernier groupe de processus de recuit. Au-dessous de ces températures les autres processus mis en évidence par ANDERSEN et OLESEN (45) et GUTLICH et HARBOTTLE (46) semblent avoir lieu.

En ce qui concerne l'énergie d'activation, nous avons considéré que les valeurs F (E) lui sont directement liées et peuvent constituer un critère de comparaison (51). Comme nous allons voir dans le paragraphe 2.4.2 cette hypothèse a été confirmée par des études cinétiques. La représentation, figure 8, de la variation de F (E) avec la concentration du dopant montre d'abord une diminution de cette valeur pour la concentration de 10^{-4} M suivie par une augmentation à des concentrations supérieures.

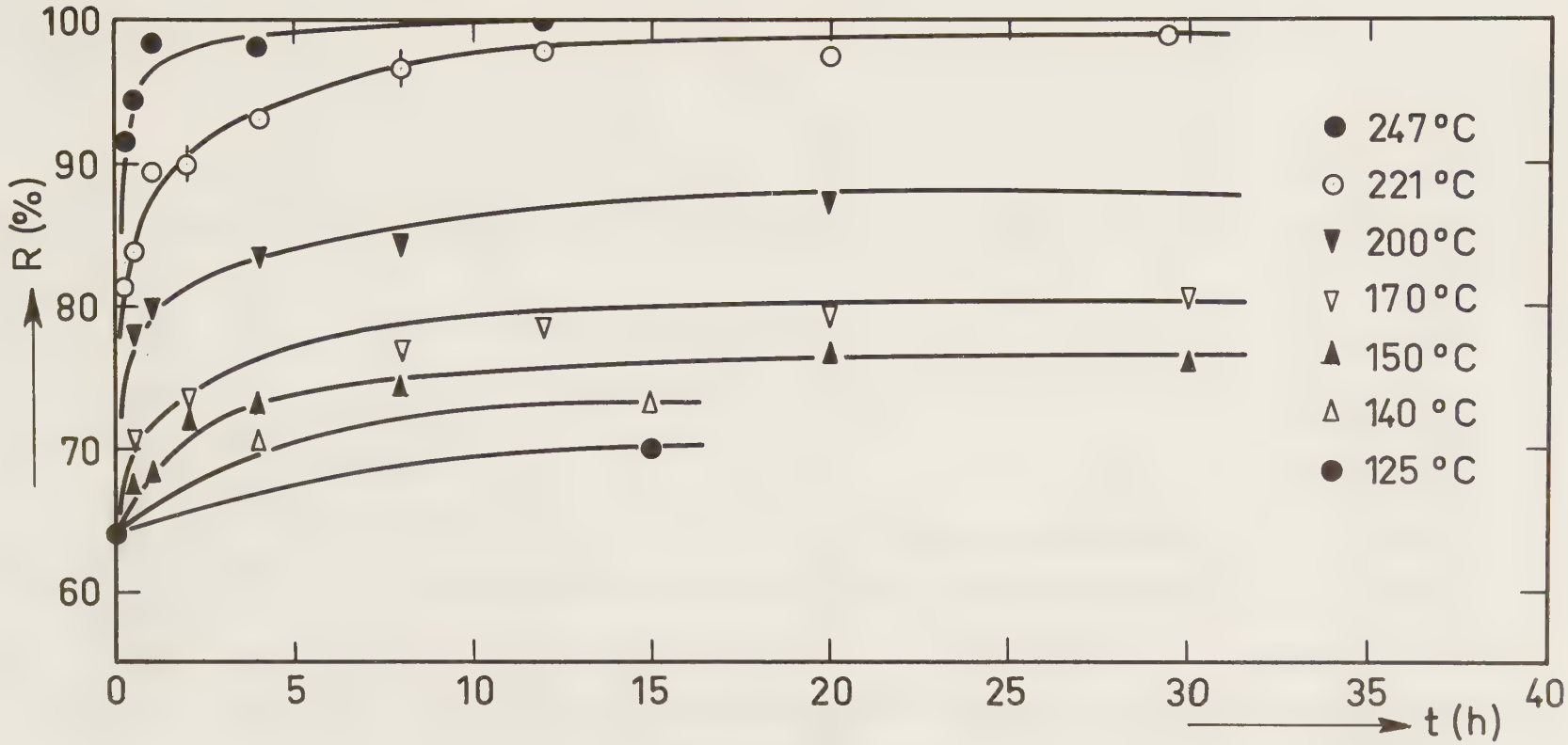

Figure 2

Les isothermes de recuit de K_2CrO_4, irradié dans les conditions C

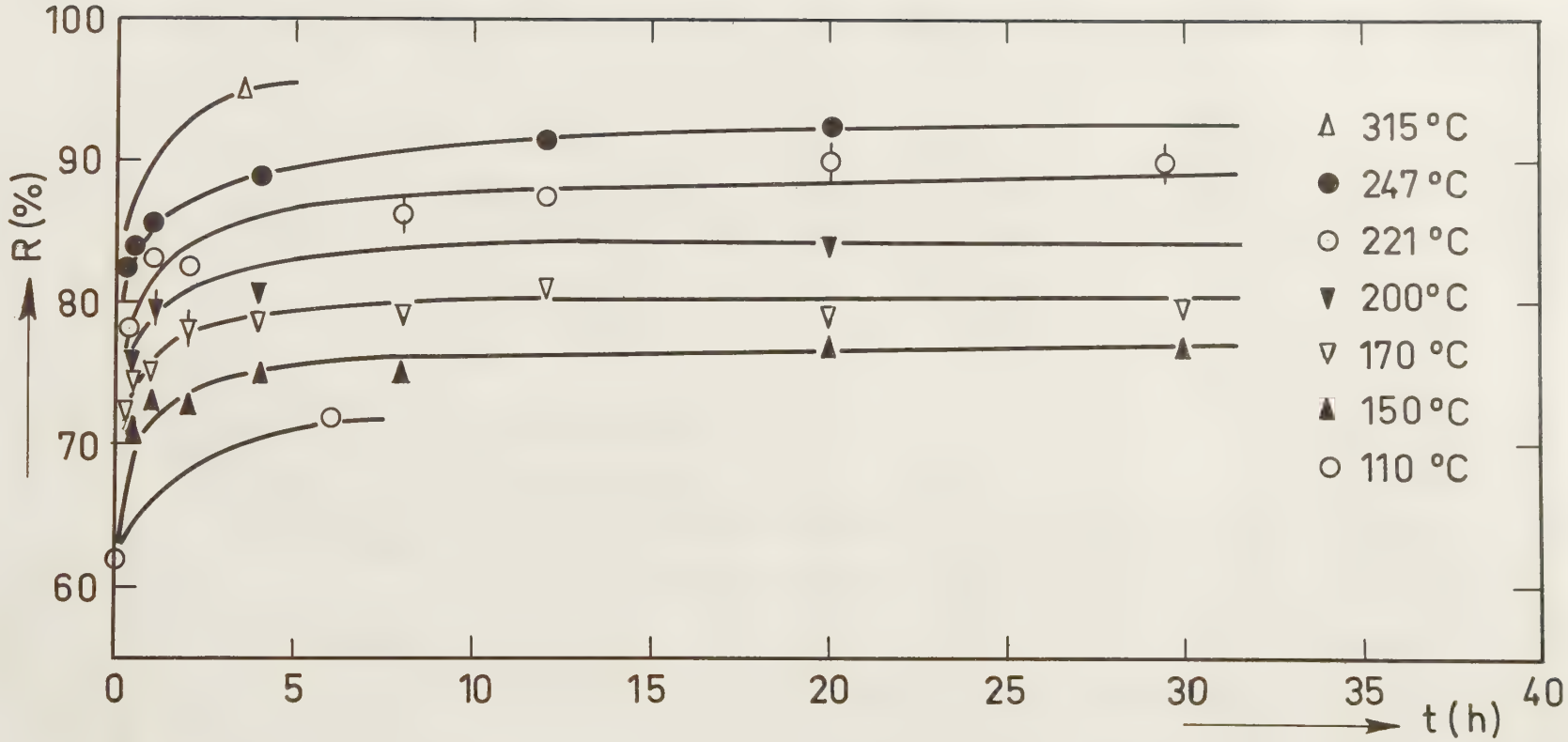

Figure 3

Les isothermes de recuit de $K_2 Cr O_4$ dopé avec 10^{-4} M $Ba Cr O_4$, irradié dans les conditions C

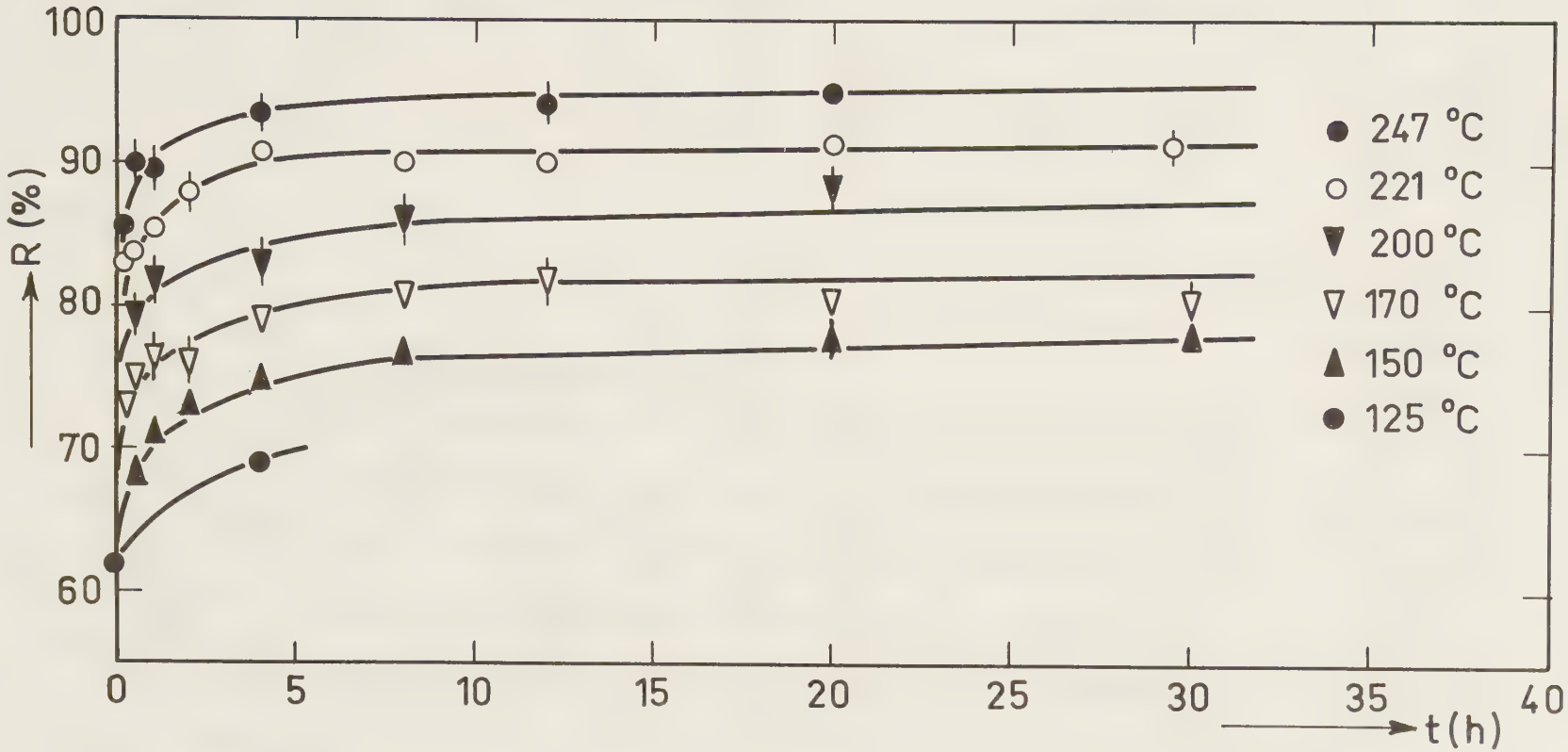

Figure 4

Les isothermes de recuit de $K_2 Cr O_4$ *dopé avec* 10^{-3} *M* $Ba Cr O_4$, *irradié dans les conditions C*

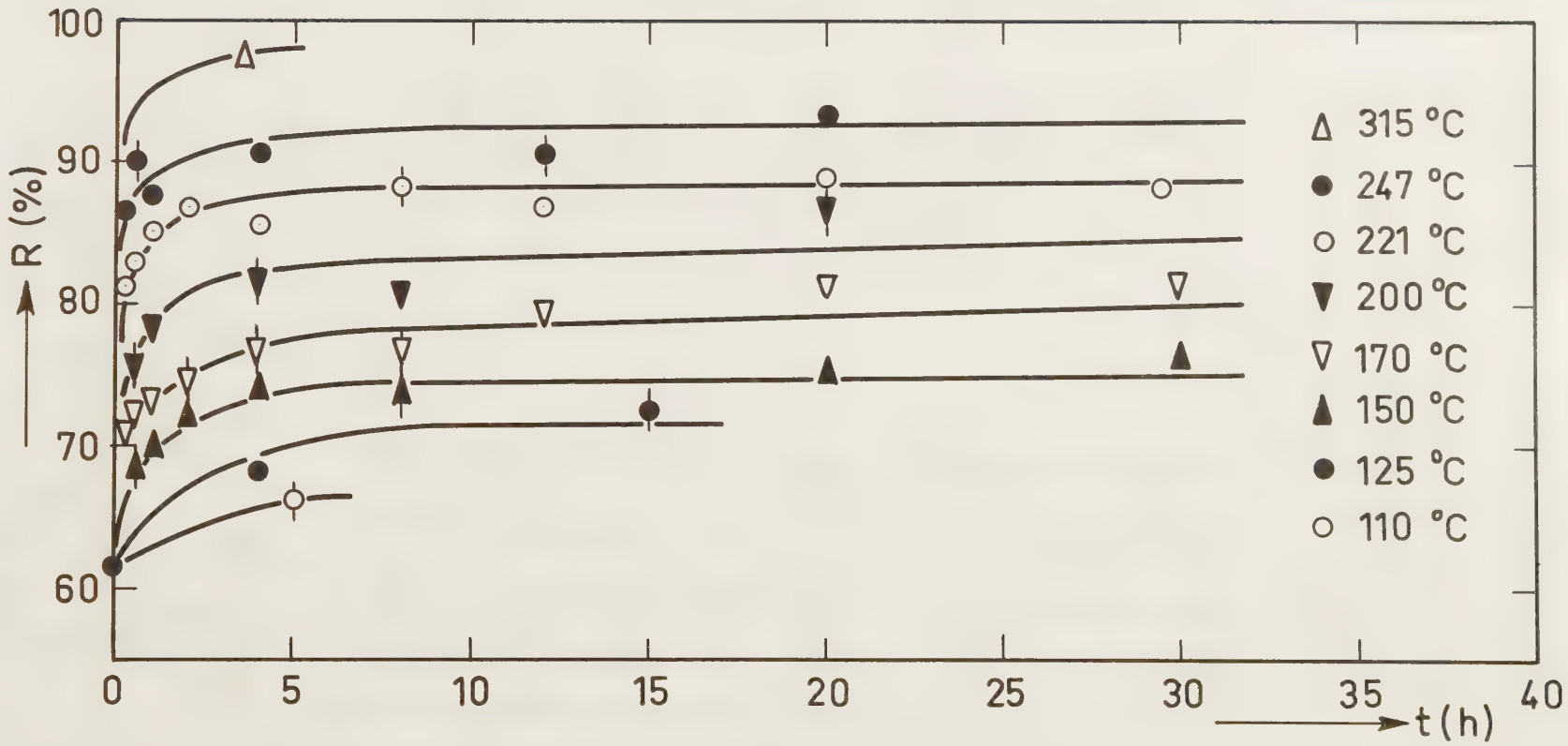

Figure 5

Les isothermes de recuit de $K_2 Cr O_4$ dopé avec 10^{-2} M $Ba Cr O_4$, irradié dans les conditions C

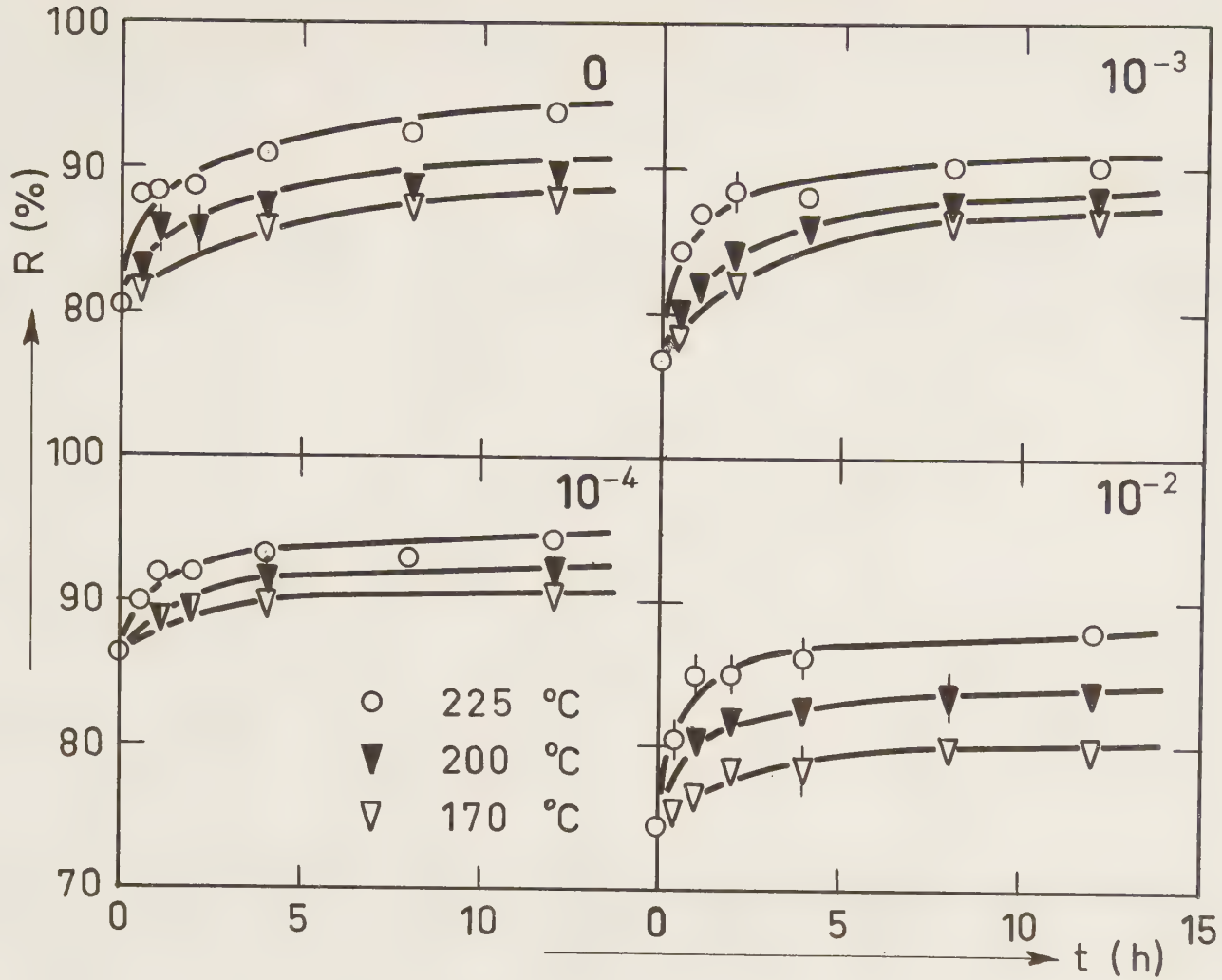

Figure 6

Les isothermes de recuit de K_2CrO_4 pur et de K_2CrO_4 dopé avec $BaCrO_4$, irradiés dans les conditions B

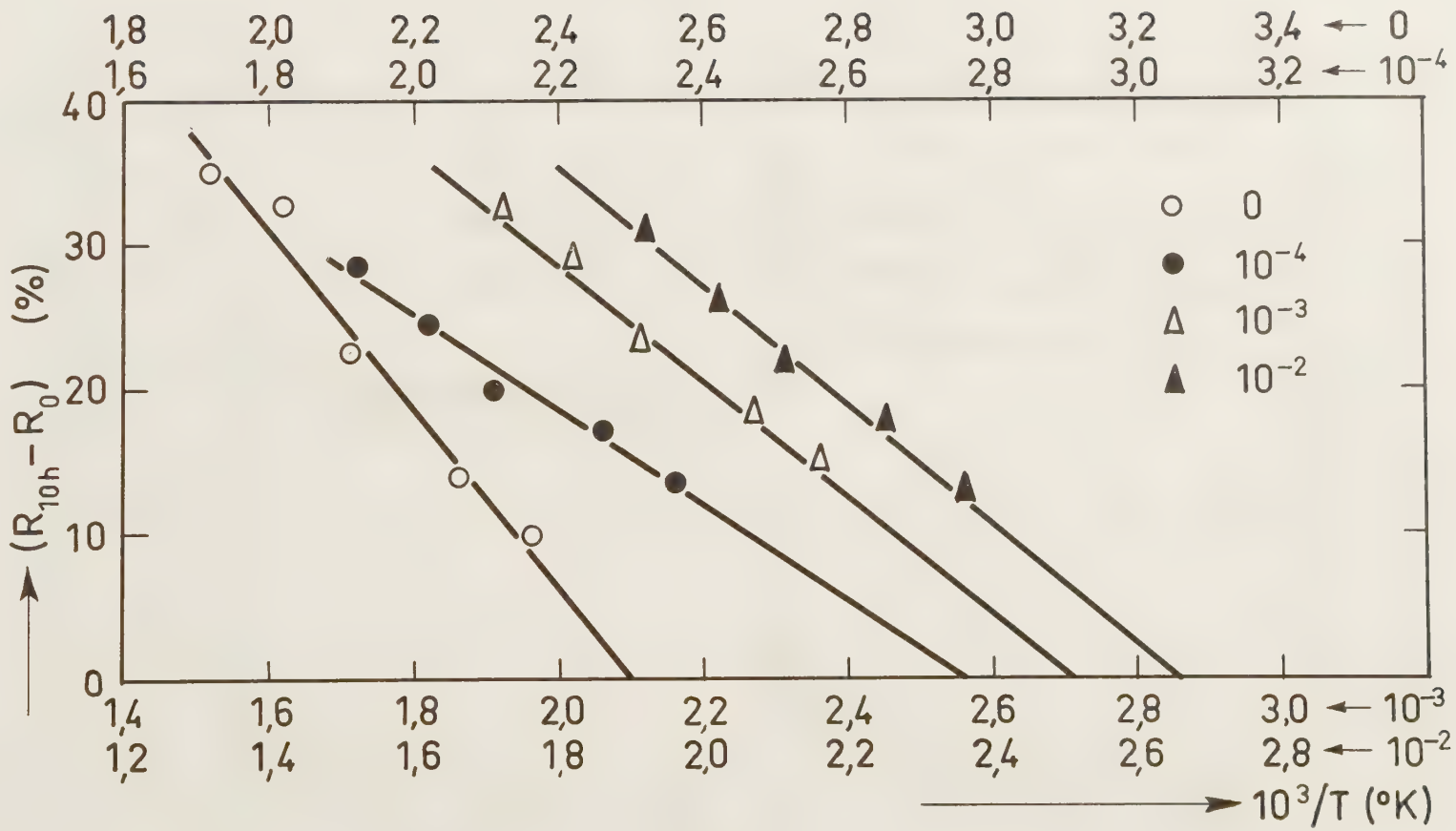

Figure 7

La variation du recuit isochrone, $R_{10\,h} - R_o$, en fonction de 1/T, pour $K_2\,Cr\,O_4$ pur et $K_2\,Cr\,O_4$ dopé avec $Ba\,Cr\,O_4$ irradiés dans les conditions C

La figure 8 présente en même temps la variation de T_o . On observe un parallélisme entre F (E) et T_o . Cette corrélation entre l'énergie d'activation et la température-seuil pourrait avoir une signification. Ainsi si on considère que les processus sont distribués en énergie d'activation, conformément à la

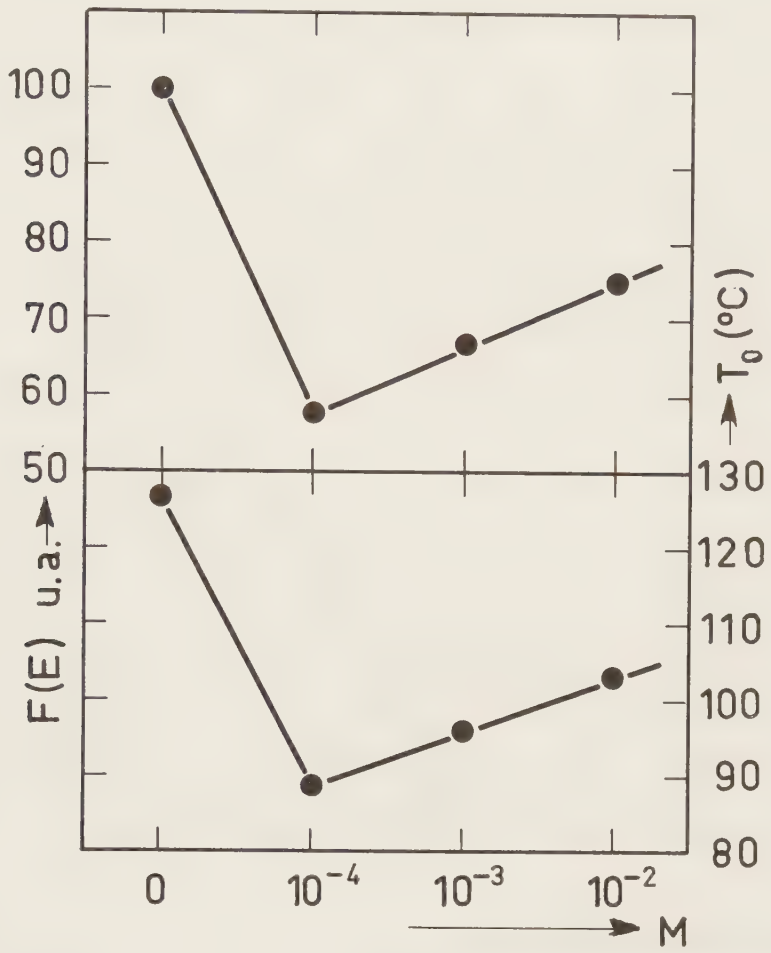

Figure 8

La variation de F (E) et de T_o en fonction de la concentration de $BaCrO_4$ pour K_2CrO_4 irradié dans les conditions C

théorie de VAND et PRIMAK (23), le fait serait dû à la relation directe entre l'énergie d'activation et la température E_o = KT ln (Bt). Dans le paragraphe suivant nous allons développer cette idée. Ce concept d'énergie d'activation est important parce qu'il peut constituer un critère très simple pour comparer le comportement de différents échantillons en ce qui concerne l'influence des pré-traitements, des conditions d'irradiation ou des post-traitements.

2.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS

Comme nous l'avons montré, l'influence des défauts introduits par dopage ne peut être interprétée ni par la valeur de la rétention initiale, R_o, ni par la valeur de la rétention de pseudo-plateau, R_∞, ni par la «vitesse» du recuit - les courbes de recuit n'obéissant pas à une cinétique simple. Ainsi nous avons considéré que seule l'énergie d'activation peut constituer un critère qui rend compte de cette influence. Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait l'étude systématique de la cinétique du recuit thermique. Dans ce chapitre nous allons exposer d'abord les différentes cinétiques qui peuvent être utilisées, en développant les traitements mathématiques respectifs. Ensuite nous allons appliquer les résultats de ces théories aux données expérimentales, en faisant en même temps une discussion comparative, et également critique, sur les avantages et les désavantages qu'elles présentent.

L'importance des études cinétiques, dans le but d'expliquer les mécanismes des processus des atomes de recul, est de premier ordre. Mais le choix d'une certaine cinétique est également important, à cause du fait que l'application de différents traitements cinétiques peut conduire à des résultats parfois contradictoires. Ainsi les valeurs de l'énergie d'activation, obtenues par l'utilisation des traitements cinétiques basés sur la décomposition des courbes log (R_∞ - R), ou bien log (100 - R), en fonction du temps, sont presque toujours différentes des valeurs obtenues par les traitements dont la rétention (ou une valeur dérivée de celle-la) est représentée en fonction d'une grandeur qui contient le logarithme du temps. Comme nous l'avons montré dans le chapitre introductif les premiers traitements essaient de résoudre une cinétique apparemment complexe, où on distingue des processus empêchés, par des concepts basés sur l'existence de processus simples, idéaux, d'un certain ordre de réaction. Or, outre les inconsistences entre les conclusions cinétiques et les évidences expérimentales (paragraphe 1.1.3), il est évident que ces traitements ne tiennent pas compte du caractère spécifique des processus à l'état solide (périodicité cristalline, anisotropie, défauts, etc...). Ainsi comme nous avons déjà fait une analyse cinétique du recuit thermique du chromate de lithium (53) nous allons essayer - à partir des conclusions tirées de cette étude - d'analyser les isothermes à l'aide des théories qui ont été propos ées uniquement pour les processus dans les cristaux irradiés. Successivement on va présenter et vérifier les théories de FLETCHER et BROWN (22), PARKINS, DIENES et BROWN (54), VAND et PRIMAK (23).

2.4.1 - La cinétique du recuit thermique

A - Processus caractérisés par une seule énergie d'activation

Ce traitement proposé par FLETCHER et BROWN (22), considère que les lacunes migrent dans le réseau par des sauts successifs dans les positions adjacentes. Le recuit en ce cas dépend de la durée moyenne de saut τ et du temps de recuit isothermique t par le rapport t/τ. Mais comme τ est l'inverse de la fréquence ν, la dépendance de la température du recuit résulte del'expression :

$$\frac{1}{\tau} = \nu = \nu_o \; e^{-\frac{E}{KT}} \qquad (4)$$

Il est possible ainsi de combiner les données expérimentales en construisant une seule courbe équivalente à l'isotherme pour une température choisie, en déplaçant les isothermes des températures supérieures ou inférieures à celle-ci respectivement à droite ou à gauche, le long de l'axe du logarithme du temps correspondant à l'isotherme de référence. La courbe résultante peut ainsi être décrite par une équation

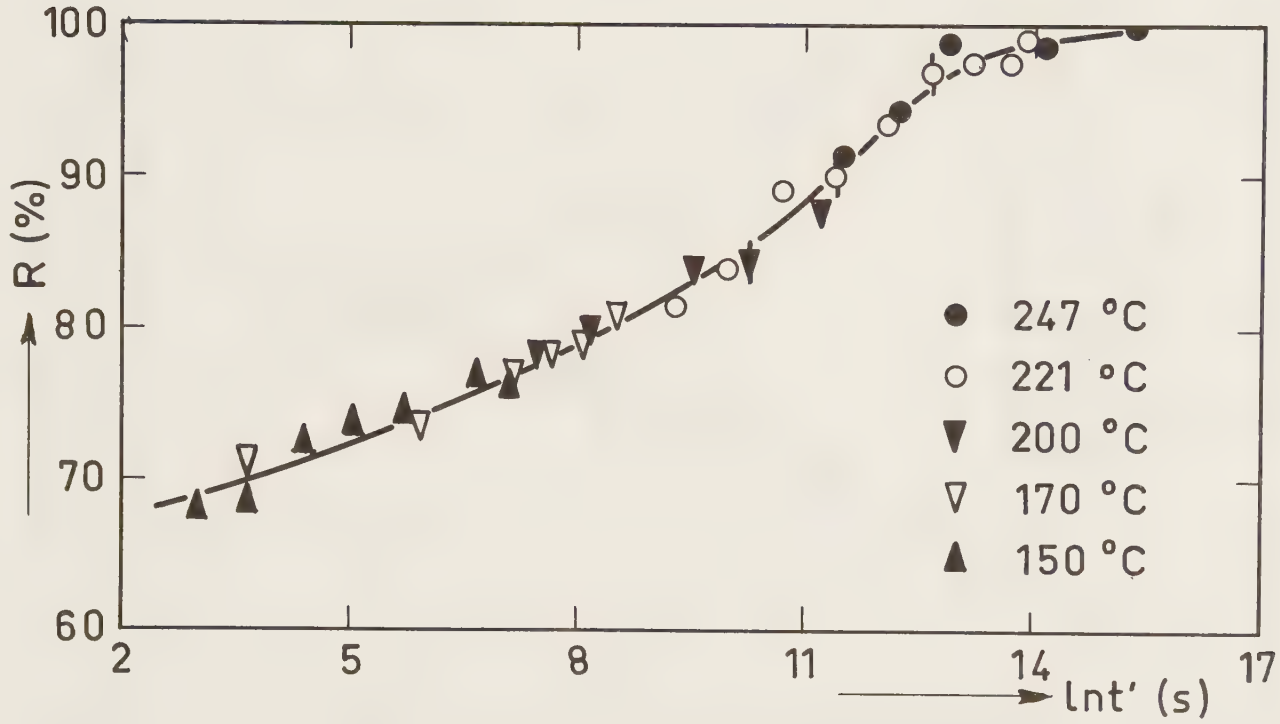

Figure 9

La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour $K_2 Cr O_4$ (C)

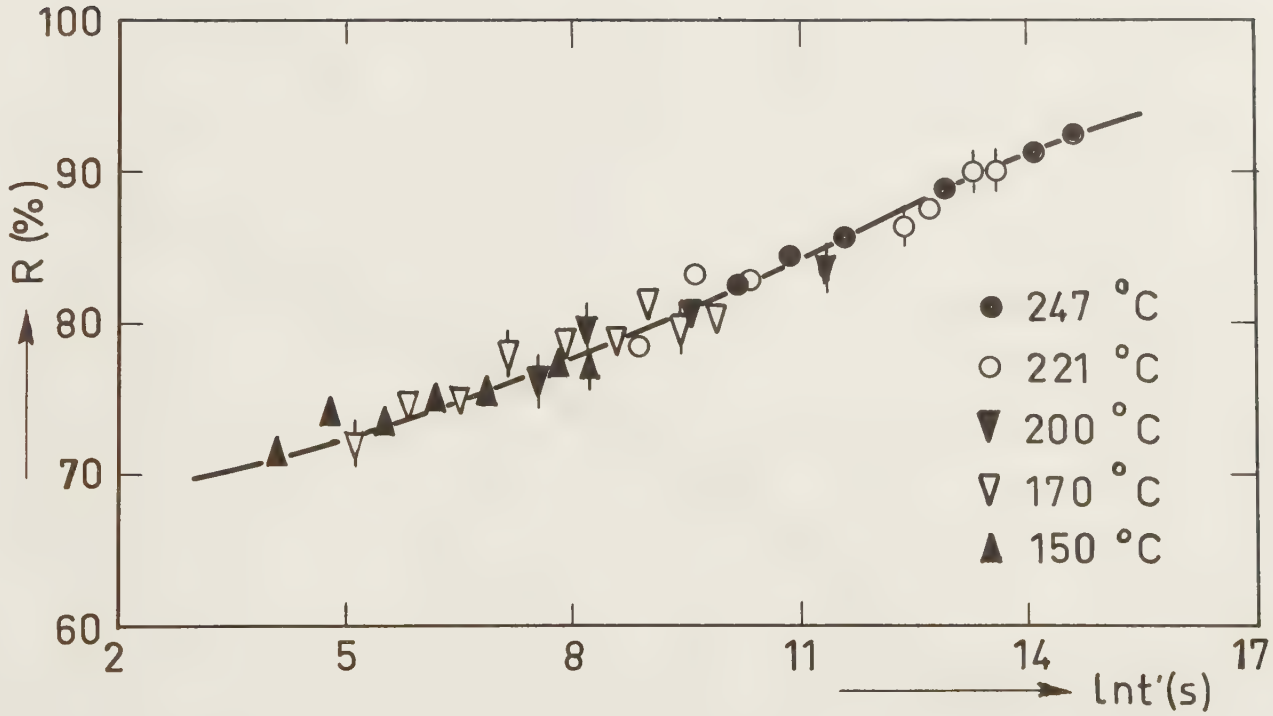

Figure 10

La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour $K_2 Cr O_4$: 10^{-4} M $Ba Cr O_4$ (C)

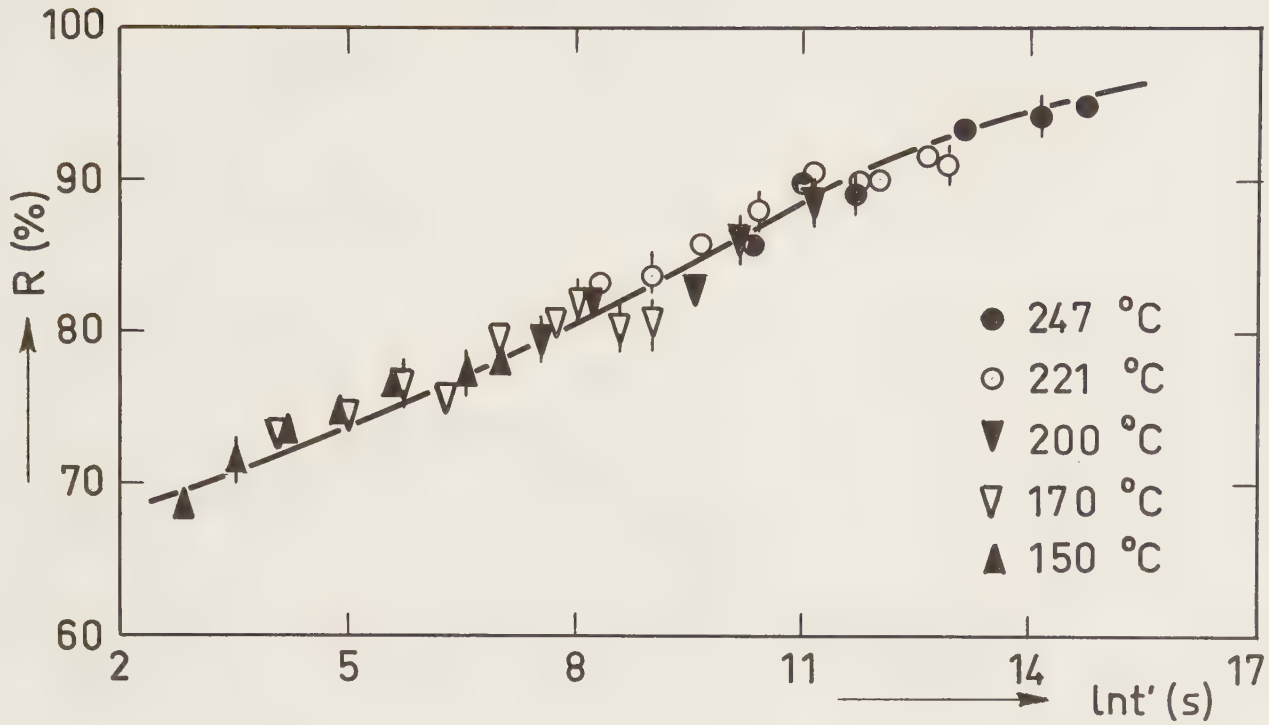

Figure 11

La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour $K_2 CrO_4$: 10^{-3} M $BaCrO_4$ (C)

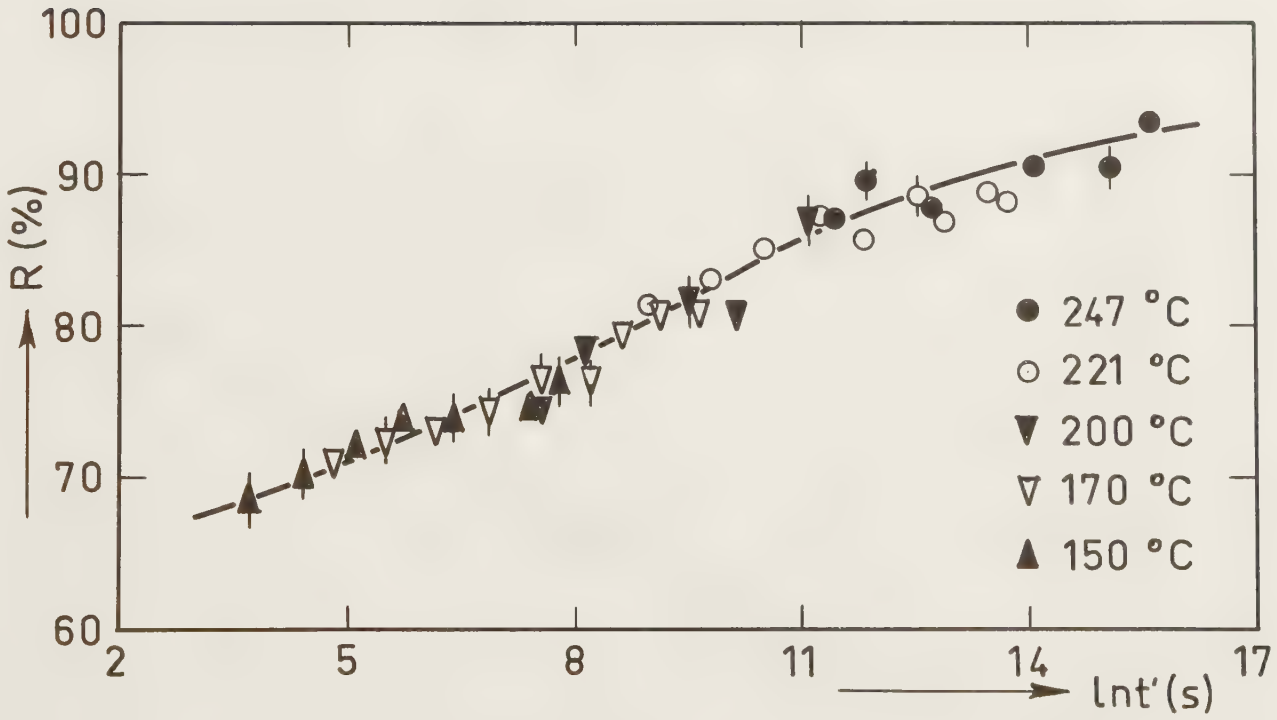

Figure 12

La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour $K_2 Gr O_4$: 10^{-2} M $Ba Cr O_4$ (C)

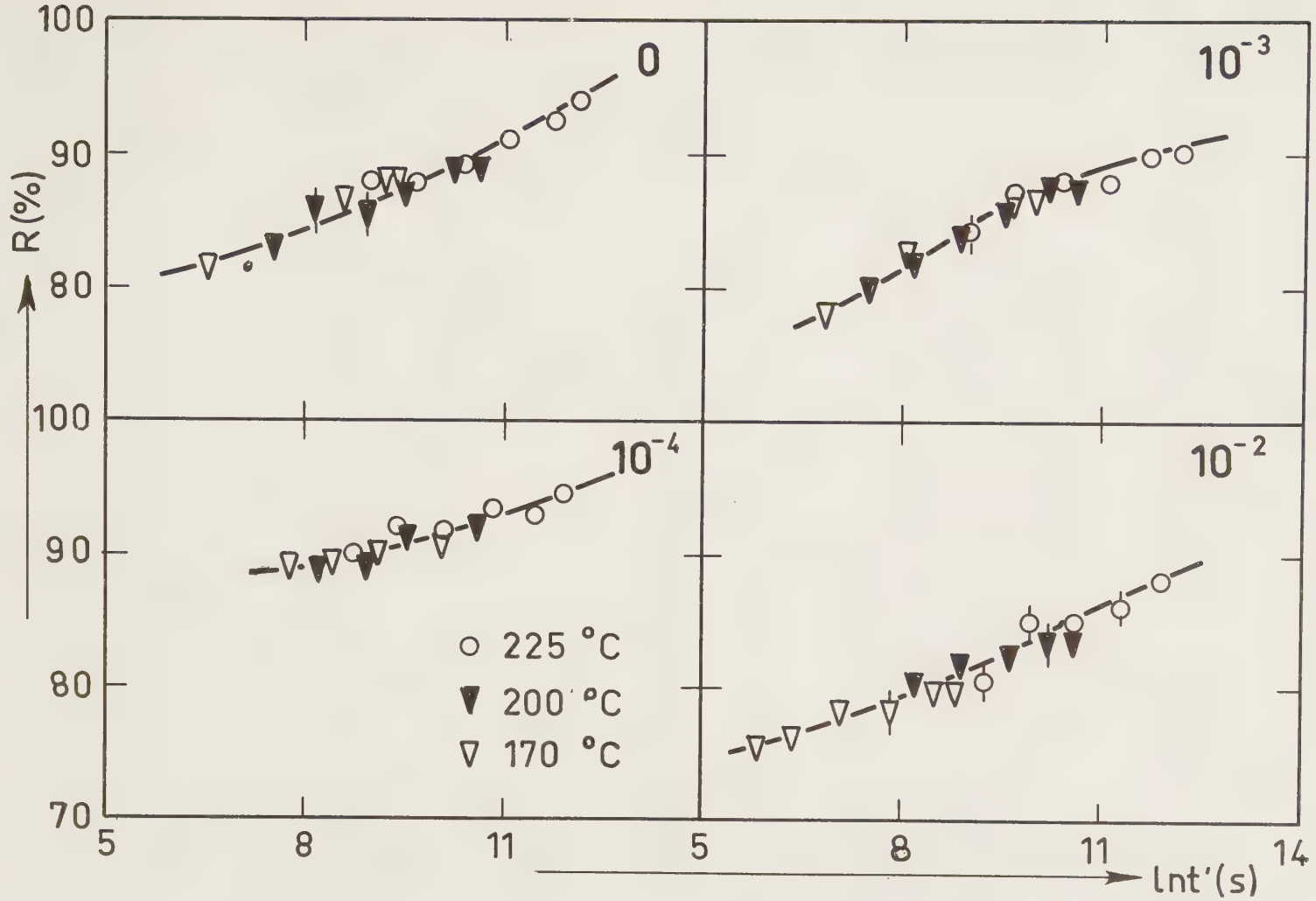

Figure 13

Les courbes composées de recuit rapportées à l'isotherme de 200° C pour $K_2 Cr O_4$ dopé avec du $Ba Cr O_4$ (B)

unimoléculaire, bimoléculaire, de fonction d'erreurs, etc ..., ou par une combinaison de ces équations. Ensuite la variation du facteur d'ajustement de l'échelle du temps, Δ Int, avec la réciproque de la température absolue permet de calculer l'énergie d'activation du processus de recuit.

Nous avons appliqué ce traitement dans le cas du nitrate hexammino cobaltique (27), du nitrate tris-éthylènediammino-cobaltique (55), du chromate de lithium (53). Dans le cas du nitrate hexammino-cobaltique une équation de premier ordre a pu être trouvée (56), mais dans les autres cas, aucune équation ou combinaison d'équations ne s'appliquait à la courbe composée.

Nous avons tracé les courbes composées de recuit ayant comme courbe de référence, l'isotherme de 200° C. Dans les figures 9-12 sont présentés les résultats pour les échantillons C et dans la figure 13, ceux des échantillons B. Dans tous les cas la superposition des isothermes expérimentales est satisfaisante, les courbes ayant l'aspect habituel pseudo-sigmoïdal. La variation du facteur d'ajustement de l'axe du temps, Δ Int, avec la réciproque de la température absolue montre pour tous les échantillons qu'il s'agit d'un seul processus, la succession des points s'inscrivant sur une droite. Les résultats sont présentés dans les figures 14 et 15. La pente de ces droites nous a permis de calculer les énergies d'activation, qui ont les valeurs données dans le tableau 2.

TABLEAU 2

L'énergie d'activation du recuit dans $K_2 Cr O_4$ dopé au baryum

L'échantillon	Concentration molaire de baryum			
	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
C	1,80 eV	1,32 eV	1,57 eV	1,68 eV
B	0,66 eV	0,59 eV	0,79 eV	1,01 eV

Comme dans la plupart des cas, on n'a pas pu trouver d'équation s'adaptant à la courbe composée, on a supposé l'existence de plusieurs processus élémentaires caractérisés par des énergies d'activation ou des fréquences très proches les unes des autres. Finalement l'énergie d'activation résultée serait la valeur moyenne de ces énergies.

B - Processus caractérisés par plusieurs énergies d'activation

Pour vérifier la supposition faite et pour essayer de résoudre cette contradiction entre l'évidence apparente d'un seul processus caractérisé par une seule énergie d'activation et l'impossibilité de trouver une équation raisonnable pour celui-ci, nous avons utilisé le traitement basé sur plusieurs énergies d'activation. Ainsi VAND (23) a suggéré que la recombinaison des défauts peut être distribuée en énergie d'activation. Nous allons donc suivre le traitement mathématique développé par PRIMAK (23) applicable à une famille de courbes isothermiques de recuit.

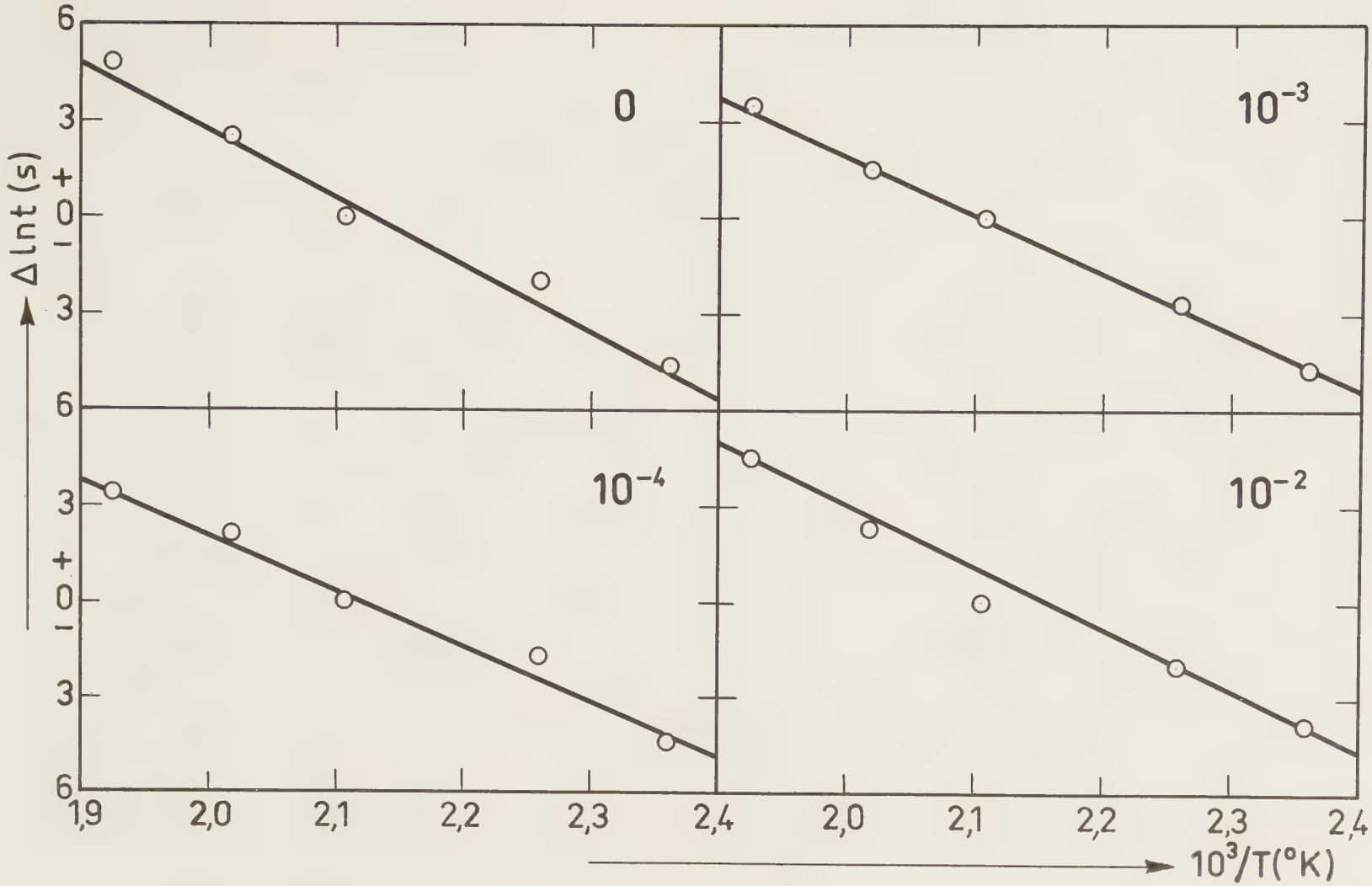

Figure 14

La variation du facteur d'ajustement, Δ Int, en fonction de 1/T pour $K_2 Cr O_4$ dopé avec $Ba Cr O_4$ (C)

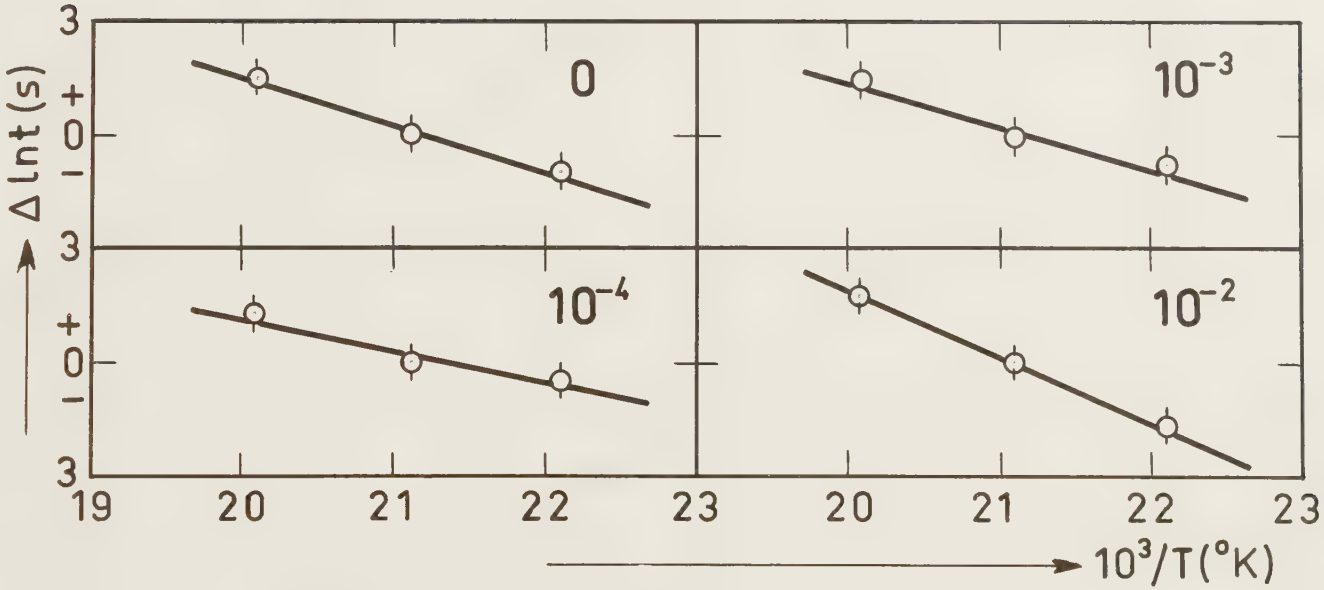

Figure 15

La variation du facteur d'ajustement, ΔInt, en fonction de $1/T$ pour $K_2 Cr O_4$ dopé avec $Ba Cr O_4$ (B)

Si la concentration des défauts qui peuvent recuire est n, et l'ordre de réaction est γ alors le processus peut être décrit par une équation :

$$\frac{dn}{dt} = k n^{\gamma} \tag{5}$$

où la constante de vitesse dépend de la température par la relation :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \tag{6}$$

Considérant que la propriété étudiée, p, est directement proportionnelle à la concentration de défauts, c'est-à-dire :

$$p = f n \tag{7}$$

alors l'équation (5) devient :

$$\frac{dp}{dt} = f A \left[\exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right] \left(\frac{p}{f}\right)^{\gamma} \tag{8}$$

Si l'énergie d'activation est discrète (unique), par intégration de l'équation (8) on obtient :

$$p = p_o \left[1 - (1-\gamma) B t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right]^{\frac{1}{1-\gamma}} \tag{9}$$

pour $\gamma \neq 1$, et

$$p = p_o \left[\exp\left(- A t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)\right)\right]^{\frac{1}{1-\gamma}} \tag{10}$$

pour $\gamma = 1$.

Pour un degré fixé de recuit les équations (9) et (10) peuvent être mises sous la forme :

$$\mathrm{Int} = \mathrm{In}\left[\frac{1 - \left(\frac{p}{p_o}\right)^{1-\gamma}}{(1- \quad) B}\right] + \frac{E}{KT} \tag{11}$$

pour $\gamma \neq$ et

$$\mathrm{Int} = \mathrm{ln}\left[\frac{\mathrm{ln}\left(\frac{p_o}{p}\right)}{A}\right] + \frac{E}{KT} \tag{12}$$

pour $\gamma = 0$.

Ces expressions ont été utilisées par PARKINS, DIENES et BROWN (54) pour déterminer les énergies d'activation, puisque si on représente le logarithme du temps nécessaire pour obtenir un degré donné de recuit en fonction de 1/T, la pente des courbes est E/K.

Dans le cas du recuit des atomes de recul on peut représenter la variation, en fonction de 1/T du logarithme du temps pour lequel la rétention atteint la même valeur pour différentes températures.

Nous avons appliqué ce traitement à nos données. La figure 16 montre quelques résultats obtenus pour le chromate de potassium pur. Il résulte des droites obtenues que l'on a affaire à un seul processus. Les énergies d'activation correspondantes à cesdroites varient entre des limites assez larges, la valeur moyenne de celles-ci étant 1,84 ± 0,30 eV. Cette valeur est en bon accord avec la valeur résultée du traitement précédent. Mais, en même temps, le fait qu'il y ait une variation presque monotone de l'énergie d'activation nous mène à la conclusion que les processus peuvent être distribués en énergie d'activation. Cette conclusion concorde d'ailleurs avec les résultats de l'analyse cinétique précédente.

C - *Processus distribués en énergie d'activation*

A partir des équations (9) et (10), où la constante B , appelée facteur de fréquence, est une fonction de la fréquence A :

$$B = a \left(\frac{p_o}{f}\right)^{\gamma - 1} = A\, n_o^{\gamma - 1} \qquad (13)$$

n_o étant la concentration initiale des défauts qui peuvent recuire, PRIMAK (23) définit la fonction caractéristique de recuit θ_γ de façon que les équations (9) ou (10) deviennent :

$$p = p_o\, \theta_\gamma \qquad (14)$$

Si les processus sont distribués en énergie d'activation alors la valeur de la propriété P mesurée au temps t sera l'intégrale, par rapport à toutes les énergies d'activation, de tous les processus élémentaires discrets qui ont lieu en même temps à une température at à un moment donné au cours du recuit. Donc :

$$P = \int_o^\infty p_o(E)\, \theta_\gamma(E, t)\, dE \qquad (15)$$

où $p_o(E)$ est la distribution initiale de la propriété p caractérisée par l'énergie d'activation E et $\theta_\gamma(E, t)$ est la fonction caractéristique de recuit au moment t . La fraction recuite est représentée par la portion de $p_o(E_o)$ déjà balayée par la fonction θ_γ. Mathématiquement il résulte que θ_γ a un point d'inflexion pour la valeur :

$$E_o = KT \ln(Bt) \qquad (16)$$

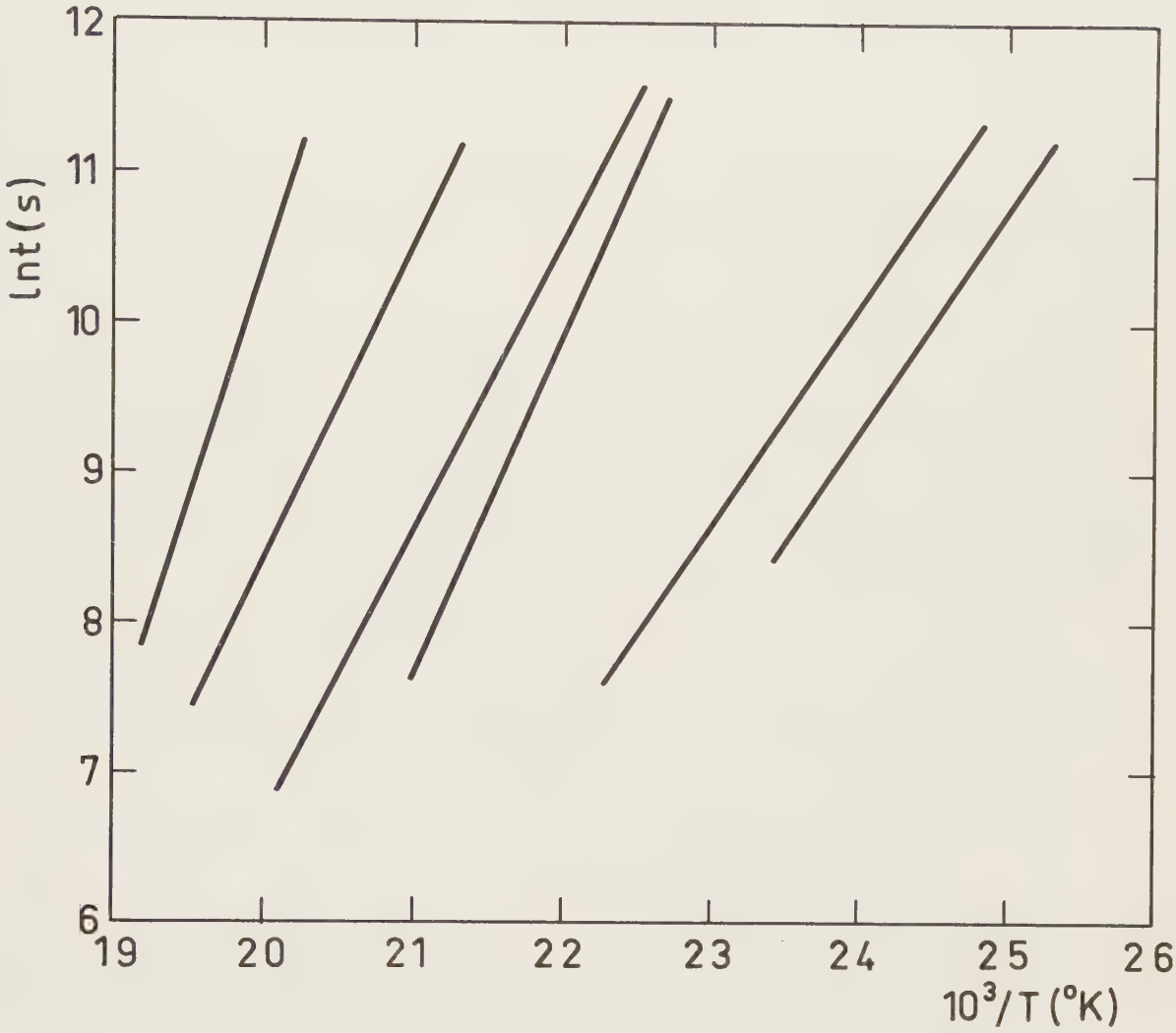

Figure 16

La variation du logarithme du temps, correspondant à la même rétention en fonction de 1/T, pour $K_2 Cr O_4$ *(C)*

Cette expression explique l'allure des courbes de recuit. L'augmentation de la température en imprimant un déplacement plus prononcé de θ_γ que l'augmentation du temps, conduit à l'apparition des pseudo-plateaux dépendant de la température.

Pratiquement on considère que θ_γ est une fraction en marche qui augmente brusquement pour la valeur E_o. Cette approximation conduit à l'intégrale :

$$P = \int_{E_o}^{\infty} p_o(E_o)\, dE \qquad (17)$$

ce qui nous donne finalement, par différentiation :

$$p_o(E_o) = \frac{1}{KT} \frac{dp}{d(\ln t)} \qquad (18)$$

Donc, si on représente la pente, par rapport au logarithme de temps, des courbes isothermiques, divisée par KT, en fonction de E_o, on obtient le spectre de l'énergie d'activation, en choisissant une valeur pour le facteur B. Cette valeur correspond à la meilleure superposition des dérivées (18) le long de l'axe E_o. HARBOTTLE et SUTIN (57) ont appliqué ce traitement aux atomes de recul, en utilisant comme propriété la quantité $R_\infty - R$.

Dans une série d'articles nous avons apporté des améliorations à ce traitement (27, 53, 56) :

a) Nous avons montré que le spectre a une allure plus continue si on choisit comme propriété la quantité $R - R_o$ (27) ce qui donne pour p_o l'expression :

$$p_o(E_o) = \frac{1}{KT} \frac{d(R - R_o)}{d(\ln t)} \qquad (19)$$

b) L'arbitraire dans le choix du facteur de fréquence B, est écarté en proposant un critère (53) qui donne la valeur de B avec une précision de plus ou moins une unité d'exposant, ce qui signifie une erreur de E_o d'environ 2,5 KT. Ainsi en étudiant un grand nombre d'isothermes pour différents B, de la représentation de $R(E_o)$, nous avons constaté que pour E_o constant, si $T_2 > T_1$,

$$R(T_2) > R(T_1) ; \; B < B_{optimal} \qquad (20)$$

et pour

$$R(T_2) < R(T_1) ; \; B > B_{optimal} \qquad (21)$$

Donc la valeur optimale de B provient de :

$$R(T_2) = R(T_1) \qquad (22)$$

c) Enfin une troisième amélioration (56), (58) consiste dans la construction du spectre de l'énergie d'activation par la simple différentiation de la distribution intégrale du processus de recuit, $R(E_o)$, c'est-à-dire d'employer :

$$p_o(E_o) = \frac{dR}{dE_o} \tag{23}$$

Cette expression dérive d'ailleurs de la relation (17).

Ce procédé permet de mettre en évidence les pics véritablement significatifs, autrement dit groupes principaux de processus, ce qui ne résulte pas clairement de l'application des relations initiales (18) ou (19). Egalement, par ce procédé, la largeur du spectre commence à avoir une signification, étant donné qu'auparavant les valeurs petites de B menaient à des largeurs inférieures à l'erreur de la cinétique.

Nous avons appliqué ce traitement au recuit de $K_2 Cr O_4$. La distribution intégrale et le spectre des énergies d'activation sont présentés dans la figure 17. Il résulte une distribution d'une largeur d'environ 0,50 eV avec un maximum pour la valeur de 1,87 eV, le facteur de fréquence B étant de $2{,}75 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$.

Pour le chromate de potassium dopé au baryum les spectres sont beaucoup plus aplatis. Nous avons calculé, de la même manière les énergies d'activation E_o et les facteurs de fréquence B pour les échantillons C. Les résultats comparés avec ceux obtenus par les autres traitements sont présentés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Les énergies d'activation du recuit dans $K_2 Cr O_4$ dopé au baryum (échantillons C)

Le procédé	Concentration molaire de baryum			
	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
A	1,80 eV	1,32 eV	1,57 eV	1,68 eV
B	1,83 eV	-	-	-
C	1,87 eV	1,34 eV	1,60 eV	1,70 eV

On remarque une concordance très bonne entre les valeurs obtenues par différents traitements cinétiques. Ce fait confirme les observations que nous avons faites antérieurement (53), (56), (59).

En ce qui concerne le spectre de l'énergie d'activation on voit qu'il a une allure gaussienne et

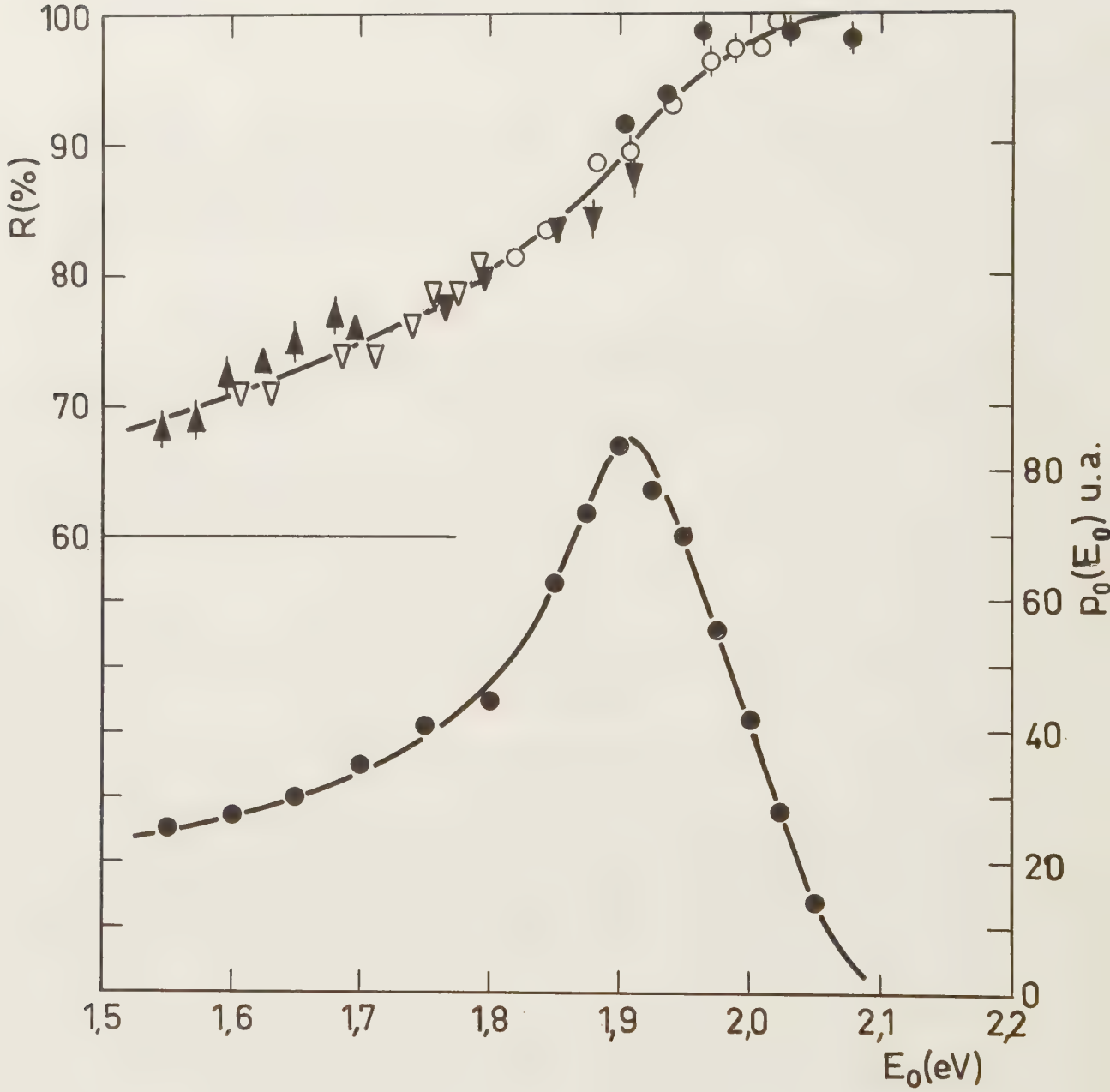

Figure 17

Le spectre de l'énergie d'activation du recuit, pour $K_2 Cr O_4$ *(C)*

une largeur beaucoup plus grande que l'erreur de la méthode. Les caractéristiques des spectres sont données dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Les caractéristiques des spectres de l'énergie d'activation de recuit de $K_2 Cr O_4$ dopé au baryum (échantillons C)

Molarité	E_o (p_o, max) eV	E_o, min eV	E_o, max eV	E_o EV	B s^{-1}
0	1,87	1,55	2,05	0,50	$1,75.10^{15}$
10^{-4}	1,34	1,10	1,55	0,45	$1,00.10^{10}$
10^{-3}	1,60	1,35	1,85	0,50	$6,75.10^{12}$
10^{-2}	1,70	1,45	2,00	0,55	$1,04.10^{14}$

Les résultats obtenus montrent clairement que le dopage produit une variation de l'énergie d'activation. Cette variation, représentée dans la figure 18, a la même allure que celle obtenue par utilisation de F (E) (voir figure 8). Ce fait est important parce, au moins qualitativement, F (E) - qui s'obtient facilement par un traitement thermique isochrone - peut constituer un critère de comparaison de l'influence de différents facteurs qui agissent sur les réactions de recuit (pré-traitements : méthode de préparation, dopage, irradiation (γ, e^-, etc ...), trempe, chauffage, etc ...); conditions d'irradiation : dose, flux, température, etc ..., ou post-traitements : irradiation (γ, e^-, u.v.); compression, etc ...).

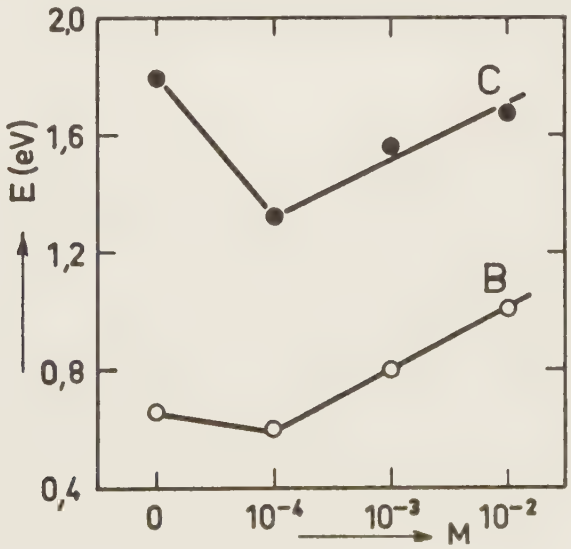

Figure 18

La variation de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de baryum dans le chromate de potassium

Revenant à la figure 18, qui montre l'influence de la concentration des défauts introduits par dopage sur l'énergie d'activation du recuit thermique, on peut distinguer deux effets. Le premier consiste dans la diminution de E à mesure que la dose augmente. Le deuxième se réfère à la modification de E en présence des défauts. Ainsi l'énergie d'activation diminue pour les concentrations relativement faibles de dopant (10^{-4} M), puis elle augmente en tendant vers la valeur initiale du composé pur - pour les échantillons C - ou même en la dépassant - pour les échantillons B. Généralement, on peut affirmer donc, que le dopage agit dans le même sens que la dose d'irradiation.

2.4.2 - Considérations sur le mécanisme de recuit

En essayant d'expliquer de quelle façon les défauts peuvent diminuer l'énergie d'activation, il faut d'abord établir : premièrement, quelle est la réaction par laquelle le recuit se produit et, deuxièmement, quelle est la nature des défauts et leur mode d'agir sur les réactions envisagées.

La première question n'est pas définitivement élucidée. L'ancienne hypothèse de GREEN et al.(40), basée sur la réactivité de l'espèce CrO^{4+}, n'est pas encore rejetée, mais les derniers travaux peuvent difficilement mettre en accord les données obtenues avec l'existence de cette entité (45), (46), (49). D'autre part, les phénomènes de transfert, mis en évidence pour les chromates par APERS et al. (47) ont montré le passage thermo-activité de Cr^{3+} (dopant radioactif) en CrO_4^{2-} et, en même temps, une très forte analogie avec le processus de recuit dans les chromates irradiés aux neutrons thermiques.

De plus, le mécanisme électronique du recuit est le seul à expliquer les résultats expérimentaux obtenus en présence de gaz donneurs ou accepteurs d'électrons rapportés par NATH et al. (60), (61) ou ceux que nous avons obtenus dans le cas des composés semi-conducteurs (33).

Ainsi une hypothèse peut être faite, en admettant que les produits de recul dans les chromates sont des espèces réduites et que le recuit correspond donc à une oxydation. On peut noter les espèces réduites $Cr^{(3+)}$ et les espècex oxydées $Cr^{(6+)}$, les premières menant par dissolution à $Cr(H_2O)_6^{3+}$ et les dernières à CrO_4^{2-}.

En ce qui concerne le rôle des défauts il faut d'abord analyser leur nature. Le dopage introduit des défauts atomiques du type impureté. Ces impuretés peuvent à leur tour conduire à deux autres types de défauts. Ainsi la substitution des ions K^+ par des ions Ba^{2+} dans le sous-réseau cationique peut produire une augmentation de la concentration des lacunes cationiques. Au contraire, dans le cas d'un réseau comprimé - sans noeuds vides - les ions Ba^{2+} peuvent produire des défauts électroniques. Pour compenser les charges électriques l'ion Ba^{2+} peut capter un électron, et dans ce cas l'ion CrO_4^{2-} va devenir CrO_4^-. Il en résulte une certaine conductibilité au niveau des trous CrO_4^-. Donc on aura les processus :

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \xrightarrow{T} Ba^{+} + CrO_4^{-} \qquad \text{(III)}$$

$$CrO_4^{-} + CrO_4^{2-} \xrightarrow{T} CrO_4^{2-} + CrO_4^{-} \qquad \text{(IV)}$$

Il faut voir maintenant quelles sont les possibilités d'interaction des différents défauts avec les espèces de recul. L'action des lacunes est importante s'il s'agit d'une migration atomique, le temps de masse étant favorisé par le saut en positions adjacentes de lacunes (la diffusion lacunaire). Mais il est difficile de prévoir comment les lacunes peuvent intervenir dans un processus «redox». L'action directe des ions de Ba^{2+} est en accord avec le processus d'oxydation :

$$Cr^{(3+)} + n\,Ba^{2+} \longrightarrow Cr^{(6+)} + n\,Ba^{+} \qquad (V)$$

mais cette réaction nécessite la migration des ions Ba^{2+} ou des espèces de recul. Les deux processus sont, en principe, possibles. Mais d'un côté les espèces de recul sont fortement piégées et de plus, à cause de leur charge, leur volume est augmenté. En ce qui concerne les ions baryum, ils peuvent migrer surtout par un mécanisme lacunaire. Mais la probabilité d'interaction des espèces de recul avec plusieurs ions Ba^{2+} - même si le processus a lieu en étapes - est très petite.

On peut supposer, plus facilement, que l'oxydation correspond à des réactions de type :

$$Cr^{(3+)} + n\,CrO_4^{-} \longrightarrow Cr^{(6+)} + n\,CrO_4^{2-} \qquad (VI)$$

Ces réactions de rétablissement de charge des ions chromate ne nécessitent pas la migration des entités réactives. Simplement la migration de trous, conformément à la réaction (IV), peut être dirigée vers les pièges de trous constitués par les espèces de recul réduites. De cette façon, les réactions entre les espèces de recul et les trous seront avantagées par la température qui, on le sait, augmente la mobilité des porteurs de charge.

Ce mécanisme s'accorde aussi avec l'influence de la dose d'irradiation comme nous le verrons plus loin (paragraphe 3.4.2).

Il reste à expliquer l'augmentation ultérieure de l'énergie d'activation en présence des concentrations de dopant dépassant 10^{-4} M. On peut envisager deux hypothèses : soit que l'agglomération des ions de dopant peut avoir comme effet la diminution de la concentration effective des centres de défauts, soit que la densité élevée des charges positives supplémentaires empêche la migration des trous.

3 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS PRODUITS PAR LES RADIATIONS IONISANTES K_2CrO_4 irradié en présence de Li_2CO_3

3.1 - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent nous avons montré que plus grande est la dose d'irradiation, plus grande est la rétention initiale. De plus, on a remarqué que l'énergie d'activation du recuit thermique diminue avec l'augmentation de la dose. Dans ce chapitre nous allons montrer les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de la dose de radiations ionisantes sur la rétention, d'un côté, et, de l'autre côté, comment la dose d'irradiation influence le recuit thermique des atomes de recul dans le chromate de potassium.

L'influence de la dose en pile sur la rétention initiale a été assez peu étudiée. En général la rétention augmente avec le temps d'irradiation, phénomène que WILLIAMS (16) considère être dû à une recombinaison des fragments de recul sous l'action des radiations (le radio-recuit). Pour le chromate de potassium, HARBOTTLE (41) et GREEN, HARBOTTLE et MADDOCK (40) ont montré la même chose. Comme unité de dose on a utilisé le flux neutronique intégral, le nombre de KWh fourni par la pile, etc.. Depuis on a constaté que le recuit radioinduit est dû principalement aux radiations γ associées à l'irradiation neutronique (62).

Une première étude de la variation de la rétention en fonction de la dose des rayons γ , que nous avons effectuée dans le cas du nitrate hexammino-cobaltique (62), nous a montré une dépendance de l'intensité de la dose. En effet, l'intensité de la dose γ semblait avoir le même rôle que la température au cours d'un recuit thermique. On a obtenu des courbes de iso-intensité de la dose analogues aux courbes isothermiques. Donc un premier objectif que nous nous sommes proposé était de voir quel est l'effet de l'intensité de la dose et de la dose γ, sur la rétention du chromate de potassium.

Enfin, pour obtenir des intensités de dose des radiations ionisantes plus élevées, et également par l'intermédiaire du temps d'irradiation, des doses plus élevées, nous avons effectué des irradiations de cibles en présence de carbonate de lithium. Dans un autre article (63), nous avons observé que la rétention de $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ augmentait en fonction de la proportion de Li_2CO_3 dans le mélange. Le même phénomène a été rapporté, par DIMOTAKIS et STAMOULI (64). Nous avons supposé que le phénomène est dû à la concentration supplémentaire de défauts produits par la réaction nucléaire $^6Li(n,\alpha)^3H$. Comme dans le cas du nitrate hexammino-cobaltique l'augmentation de la dose d'irradiation (rayons γ) agissait dans le sens d'une diminution de l'énergie d'activation du recuit thermique (56), nous avons voulu prouver le même phénomène pour les mélanges de celui-ci avec Li_2CO_3. Les résultats n'ont pas été concluants à cause de la décomposition des échantillons pendant le traitement thermique (65), la décomposition étant d'autant plus accentuée, que plus forte est la dose des particules ionisantes (α et t). On en a tiré la conclusion que l'hélion et le triton produisent au moins partiellement des défauts atomiques, qui agissent plutôt comme centres de décomposition. Ainsi le processus de décomposition a empêché l'étude du processus de recuit qui aurait pu être promu par les défauts électroniques, défauts qui pendant l'irradiation agissent dans le sens du recuit.

Comme le chromate de potassium est beaucoup plus stable, du point de vue de la radiolyse, que les complexes amminiques de cobalt, nous avons essayé de reprendre ces expériences. Donc le deuxième objectif a été d'étudier la variation de l'énergie d'activation du recuit thermique en fonction de la dose des radiations ionisantes, reçue pendant l'irradiation.

3.2 - PARTIE EXPERIMENTALE

A - Préparation des échantillons

On a utilisé $K_2 CrO_4$ Prolabo p.a. et $Li_2 CO_3$ également Prolabo p.a. Les échantillons ont été broyés ensemble, dans les proportions molaires $K_2 CrO_4 : Li_2 CO_3$ de 1 : 0, 1 : 0,5 , 1 : 1 , 1 : 10 , 1 : 50. Le chromate de potassium a été irradié avant d'être broyé (sous forme de petits grains cristallins).

B - Conditions d'irradiation

Les échantillons ont été irradiés dans des tubes d'aluminium, en présence d'ions, dans la première couronne de graphite (position O) et dans la colonne thermique (positions 1, 2, 3, 4) du réacteur EL.3 du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Les échantillons O ont été utilisés pour l'étude de l'influence de la dose sur l'énergie d'activation du recuit thermique et les autres échantillons pour établir les courbes cinétiques du recuit concomitant de l'irradiation en fonction de l'intensité de la dose, ou de la dose des radiations ionisantes.

Pour étudier l'influence de l'intensité de dose ou de la dose on a aménagé spécialement la colonne thermique de EL.3 avec une installation d'irradiation qui permet d'effectuer des irradiations dans des conditions bien connues de flux de neutrons thermiques, flux de neutrons rapides, intensité de dose γ, température et temps d'irradiation. Le dispositif comporte un canal dans le graphite, qui va pratiquement jusqu'à l'écran de Bi , et dans lequel circule un petit train véhiculant un wagon de graphite qui porte les capsules de $K_2 CrO_4$. Les conditions d'irradiation ont été déterminées de 10 en 10 cm pour une distance de 1 m puis de 20 en 20 cm jusqu'à 2 m (66). La répartition du flux de neutrons thermiques a été faite avec des détecteurs de Au irradiés nus, en deux fois à une puissance de 13,6 MW. La répartition du flux de neutrons rapides a été faite avec des détecteurs de In irradiés sous Cd, à 13,6 MW. L'échauffement γ a été mesuré avec une chambre Victoreen. La température a été mesurée à l'aide de feuilles thermo-sensibles et elle n'a pas dépassée dans la position 1 (à 5 cm) la valeur de 60°C. Les répartitions de ϕ_{th}, ϕ_r et δ_γ sont données dans la figure 19. On s'aperçoit que le flux thermique et le flux γ décroissent avec la même exponentielle, donc le flux γ est seulement dû aux captures dans le graphite, la contribution des rayons γ de la pile étant négligeable.

Les conditions d'irradiation sont données dans le tableau 5.

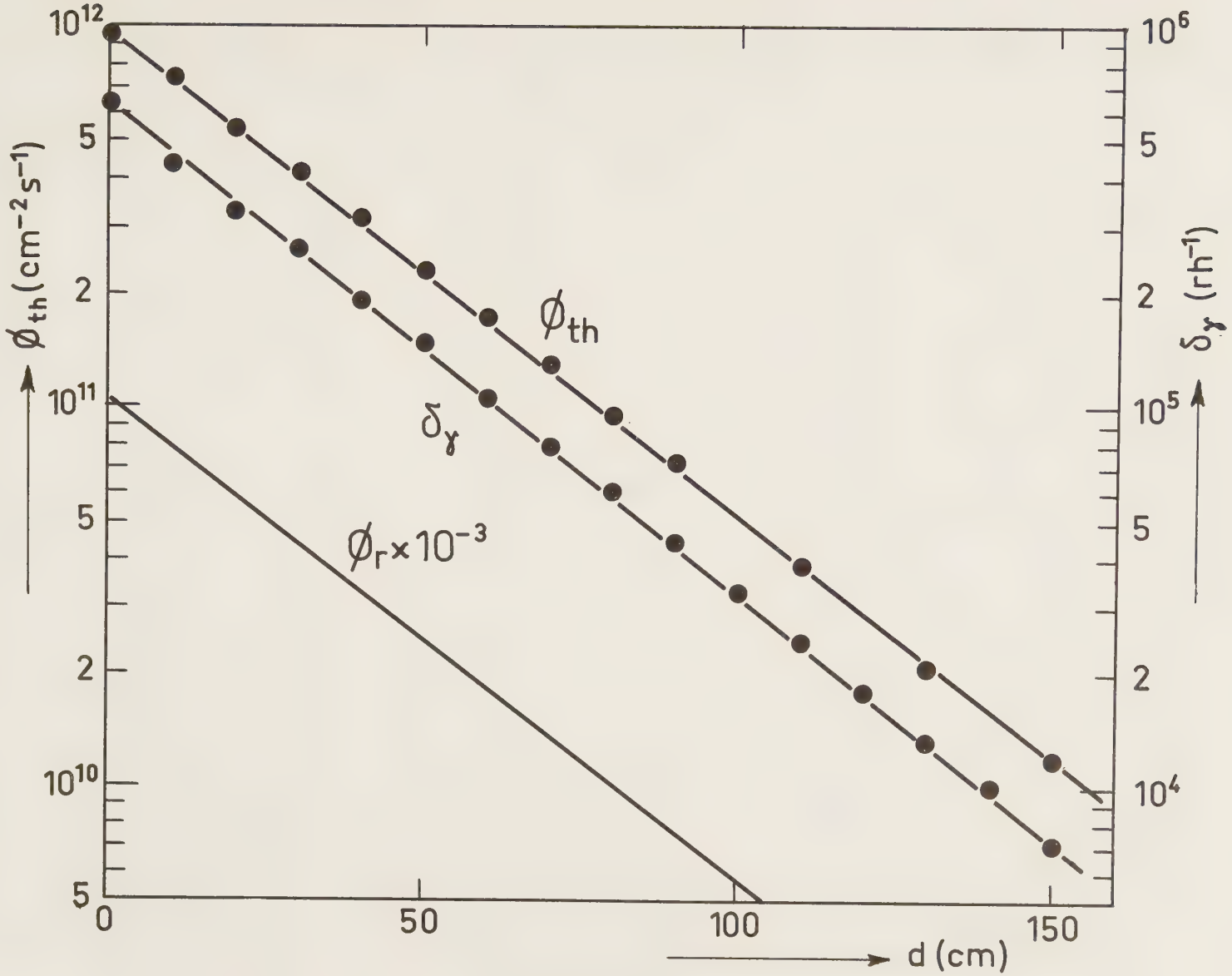

Figure 19

Les répartitions de ϕ_{th}, ϕ_r, δ_γ dans la colonne thermique de la pile EL.3 (puissance 13,8 MW)

TABLEAU 5

Conditions d'irradiation de $K_2 Cr O_4$ irradiés en présence de $Li_2 CO_3$

Position	Distance (cm)	ϕ_{th} (cm^{-2} s^{-1})	ϕ_r (cm^{-2} s^{-1})	δ_γ (r h^{-1})	T (° C)	t (h)
0	couronne	$2,5.10^{12}$	-	$8,0.10^{6}$	80 - 120	0,5
1	5	$8,5.10^{11}$	$9,1.10^{7}$	$6,0.10^{5}$	< 60	0,25 - 100
2	50	$2,3.10^{11}$	$2,5.10^{7}$	$1,4.10^{5}$	< 60	0,25 - 100
3	100	$5,2.10^{10}$	$6,0.10^{6}$	$3,2.10^{4}$	< 60	1 - 100
4	150	$1,2.10^{10}$	$1,4.10^{6}$	$7,2.10^{3}$	< 60	10 - 100

C - *Calcul de la dose*

La dose interne résultant de la réaction nucléaire $^6Li\ (n, \alpha)^3 H$ dans les mélanges de $K_2 CrO_4$: $Li_2 CO_3$ a été calculée de la manière suivante. En considérant que toute l'énergie (E_α = 2,1 MeV, Et = 2,7 MeV) est absorbée dans l'échantillon, la dose exprimée en rad est donnée par la relation :

$$D = \frac{1}{100} E \frac{2\mathcal{N}}{M} a \frac{G_2}{G_1 + G_2} \phi \sigma t \qquad (24)$$

où

$E\mathcal{N}$ est l'énergie totale des particules ionisantes,
le nombre d'Avogadro,
M le poids moléculaire de $Li_2 CO_3$,
a l'abondance naturelle de ^6Li,
G_1 le poids de $K_2 Cr O_4$ dans les mélanges respectifs,
G_2 le poids de $Li_2 CO_3$ dans les mélanges respectifs,
ϕ le flux des neutrons thermiques,
σ la section efficace de la réaction $^6Li\ (n, \alpha)^3H$,
t le temps d'irradiation.

Dans les tableaux 6 et 7 on donne les intensités de la dose supplémentaire résultant de l'irradiation dans les quatre positions des échantillons $K_2 Cr O_4$: $Li_2 CO_3$ 1 : 1, et respectivement, celles résultant de l'irradiation dans la couronne de graphite des échantillons pour lesquels le même rapport prend les valeurs de 1 : 0 à 1 : 50.

TABLEAU 6

Les intensités de dose supplémentaire obtenues par irradiation dans la colonne thermique ($K_2 Cr O_4$: $Li_2 CO_3$ 1 : 1)

Position	1 (à 5 cm)	2 (à 50 cm)	3 (à 100 cm)	4 (à 150 cm)
(rad h^{-1})	$1,2.10^6$	$2,0.10^6$	$4,4.10^5$	$1,0.10^5$

TABLEAU 7

Les doses supplémentaires obtenues par l'irradiation de 30 minutes dans la couronne de graphite des mélanges $K_2 CrO_4$: Li_2CO_3

Rapport molaire $K_2 CrO_4$: $Li_2 CO_3$	1 : 0	1 : 0,5	1 : 1	1 : 5	1 : 10	1 : 50
D (Mrad)	0	6,3	10,6	25,9	31,0	31,3

D - Analyse radiochimique

On a procédé comme dans le cas précédent. Les séparations ont été réalisées par précipitation de $PbCr O_4$ (voir 2.2.C).

E - Mesure de l'activité

La radioactivité a été mesurée de la même façon que dans le paragraphe 2.2.D.

F - Traitement thermique

On a étudié le recuit thermique isochrone par le chauffage des échantillons, à des températures comprises entre 105° C et 260° C, pendant 5 heures, dans les mêmes conditions (2.2.E).

3.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme on l'a montré dans le chapitre précédent, nous avons chauffé le chromate de potassium pur à la température de dopage afin de le comparer avec les produits dopés. Ainsi on a gardé les mêmes conditions en ce qui concerne la concentration de défauts introduits par le prétraitement respectif. Dans le cas du chromate de potassium irradié en présence de carbonate de lithium le mélange des deux produits a été réalisé par broyage, ce qui donnait un bon contact entre les phases. Pour avoir la possibilité de comparer les résultats obtenus pour les mélanges, avec ceux du composé pur, celui-ci a été broyé de la même manière. Parallèlement on a irradié le chromate non broyé. Comme nous allons le voir, on a obtenu des résultats différents, ce qui démontre la nécessité de travailler dans des conditions strictement contrôlées afin de comparer les comportements de deux ou plusieurs systèmes étudiés.

3.3.1 - L'influence de la dose des radiations ionisantes

Les figures 20, 21, 22 présentent la variation de la rétention en fonction du temps d'irradiation pour le chromate de potassium pur, en grains et en poudre, et pour les mélanges $K_2 CrO_4 : Li_2 CO_3$ 1 : 1M. Les irradiations ont été effectuées dans quatre conditions différentes en ce qui concerne l'intensité de la dose γ, ou pour les mélanges, l'intensité de la dose totale $\gamma + \alpha + t$.

On observe que la rétention augmente d'abord très rapidement. Après environ 10 h d'irradiation, les courbes R (t) présentent des pseudo-plateaux dépendant de l'intensité de la dose. Plus grande est l'intensité, plus élevée est la rétention du pseudo-plateau. L'analogie avec les isothermes de recuit post-irradiation est évidente.

Comme dans le cas des pseudo-plateaux du recuit thermique, où on peut appliquer la règle de MADDOCK, dans le cas des pseudo-plateaux de recuit concomitant de l'irradiation, on peut appliquer la règle que nous avons trouvée dans l'étude précédente (62), c'est-à-dire la variation de la rétention de pseudo-plateau en fonction du logarithme de l'intensité de la dose γ est linéaire. La figure 23 présente cette variation. C'est ainsi la première confirmation de la règle observée dans le cas du nitrate hexammino-cobaltique (62).

Mais contrairement au cas de $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ où aucune corrélation n'a été trouvée entre la rétention et la dose d'irradiation (outre la dépendance de l'intensité de la dose), $K_2 CrO_4$ présente une telle corrélation. Ainsi les figures 24, 25, 26 montrent la dépendance directe entre la rétention et le logarithme de la dose reçue. L'allure des courbes est similaire à celle rapportée déjà dans la littérature pour $K_2 CrO_4$ (40, 41). Mais dans ce cas on employait comme unité de dose d'irradiation le logarithme du flux intégral de neutrons (cm^{-2}), ce qui n'a pas un sens précis. Pour les mélanges de $K_2 CrO_4$ et $Li_2 CO_3$ il n'y a pas de données dans la littérature mais on voit nettement que la rétention augmente beaucoup plus rapidement en fonction de la dose supplémentaire due aux hélions et aux tritons de recul.

3.3.2 - Le recuit thermique en fonction de la dose

Pour étudier le recuit thermique des échantillons soumis à différentes doses, on a irradié $K_2 CrO_4$ pur (grains et poudre) et les mélanges $K_2 CrO_4 : Li_2 CO_3$ dans les conditions 0 (paragraphe 3.2). La rétention initiale de ces échantillons augmente en fonction de la dose reçue. Les valeurs R_o sont présentées dans le tableau 8.

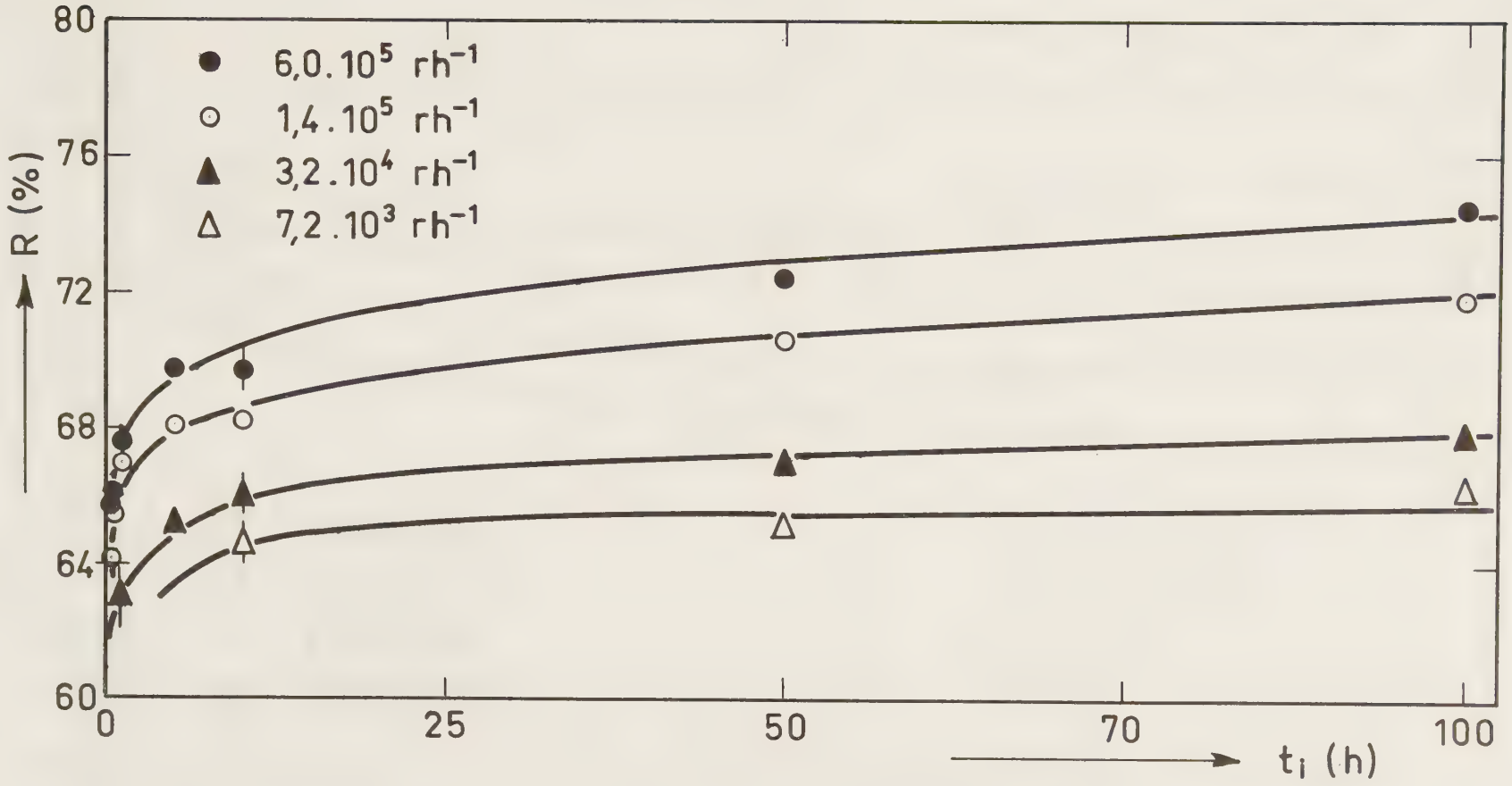

Figure 20

La variation de la rétention de $K_2 Cr O_4$ (grains) en fonction du temps d'irradiation

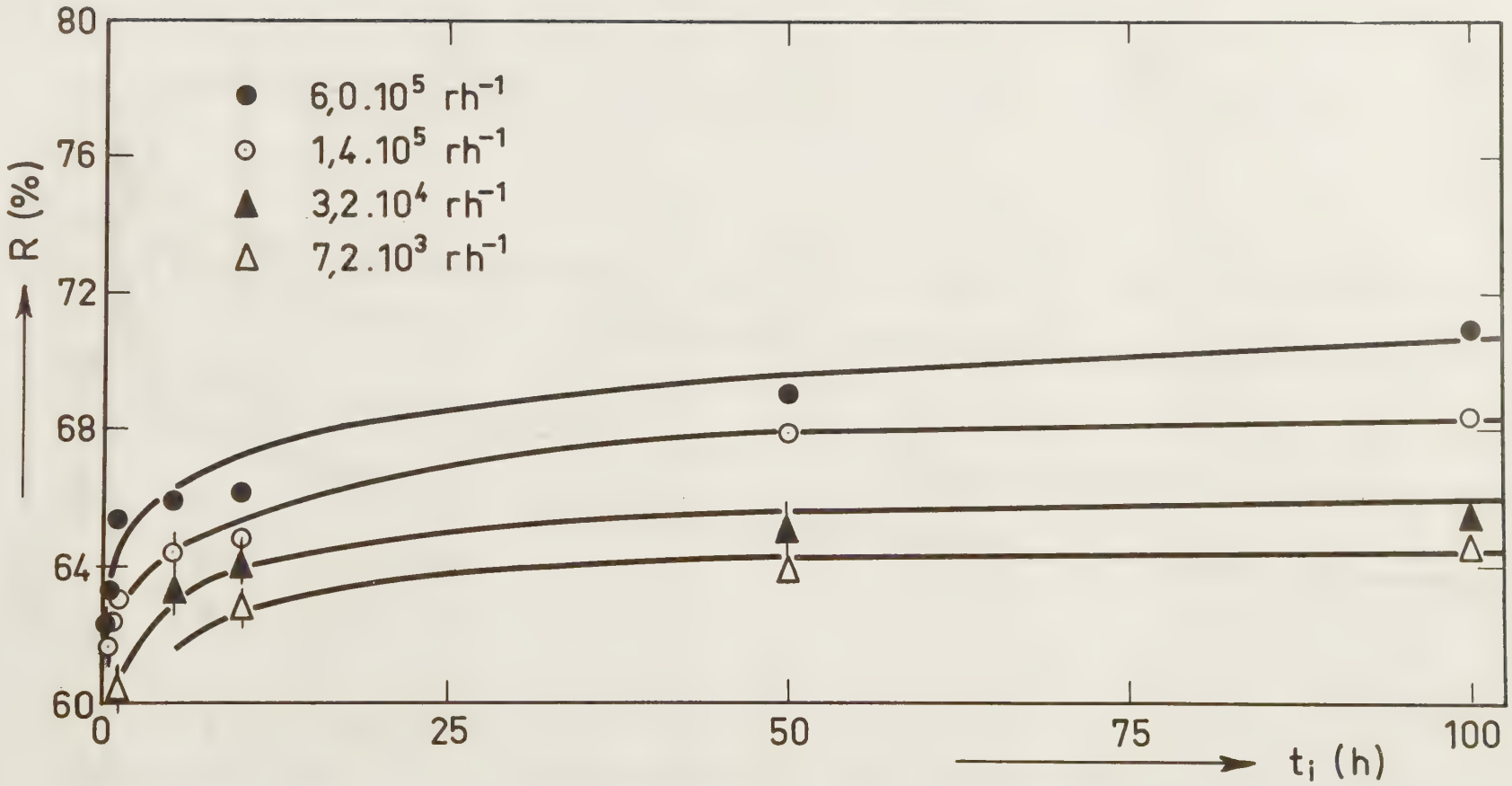

Figure 21

La variation de la rétention de $K_2 Cr O_4$ (poudre) en fonction du temps d'irradiation

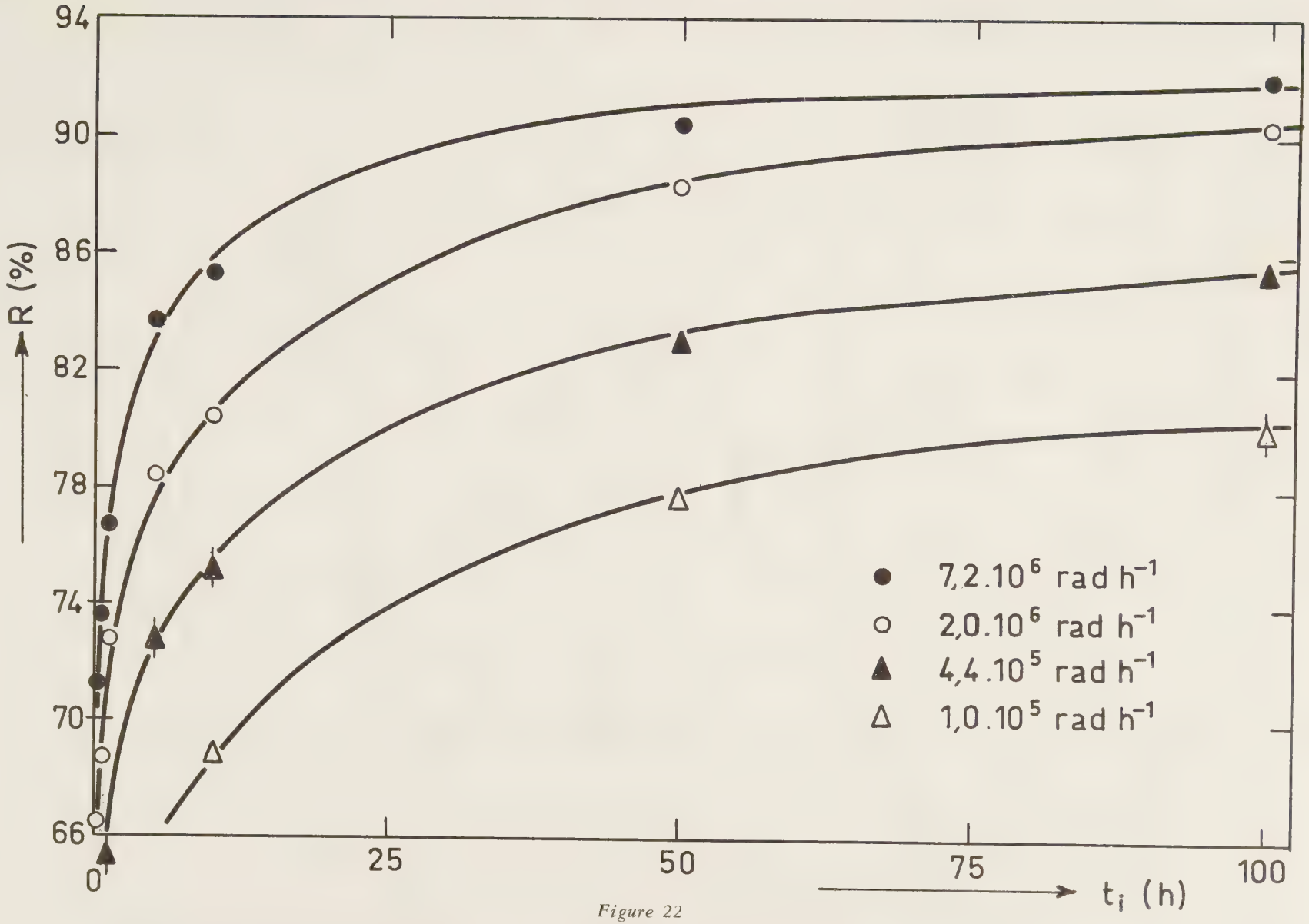

Figure 22

La variation de la rétention de $K_2 Cr O_4$ irradié en présence de $Li_2 CO_3$ (1 : 1 M) en fonction du temps d'irradiation

TABLEAU 8

La rétention initiale des échantillons de $K_2 Cr O_4$ irradiés pour étudier l'influence de la dose sur le recuit thermique

Rapport molaire $K_2 Cr O_4 : Li_2 CO_3$	1 : 0 grains	1 : 0 poudre	1 : 0,5	1 : 1	1 : 5	1 : 10	1 : 50
Dose (Mrad)	0	0	6,3	10,6	25,9	31,0	37,3
R_o (%)	77,1 ± 0,9	80,2 ± 0,3	82,8 ± 0,0	86,0 ± 0,2	87,0 ± 0,1	90,4 ± 0,2	90,7 ± 0,4

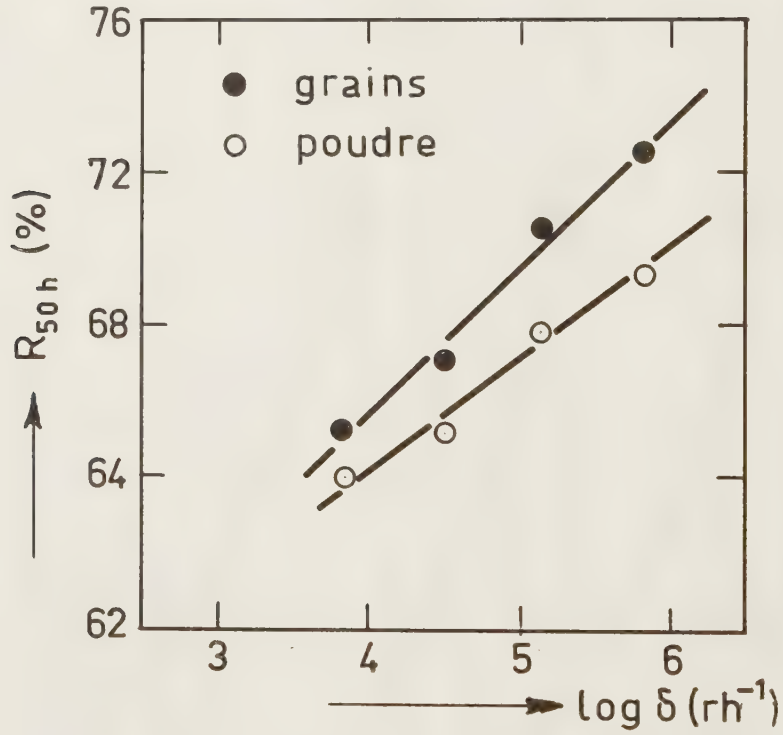

Figure 23

La variation de la rétention de pseudo-plateau $R_{50\,h}$, en fonction du logarithme de l'intensité de la dose des radiations ionisantes, pour $K_2 Cr O_4$ et $K_2 Cr O_4 : Li_2 CO_3$

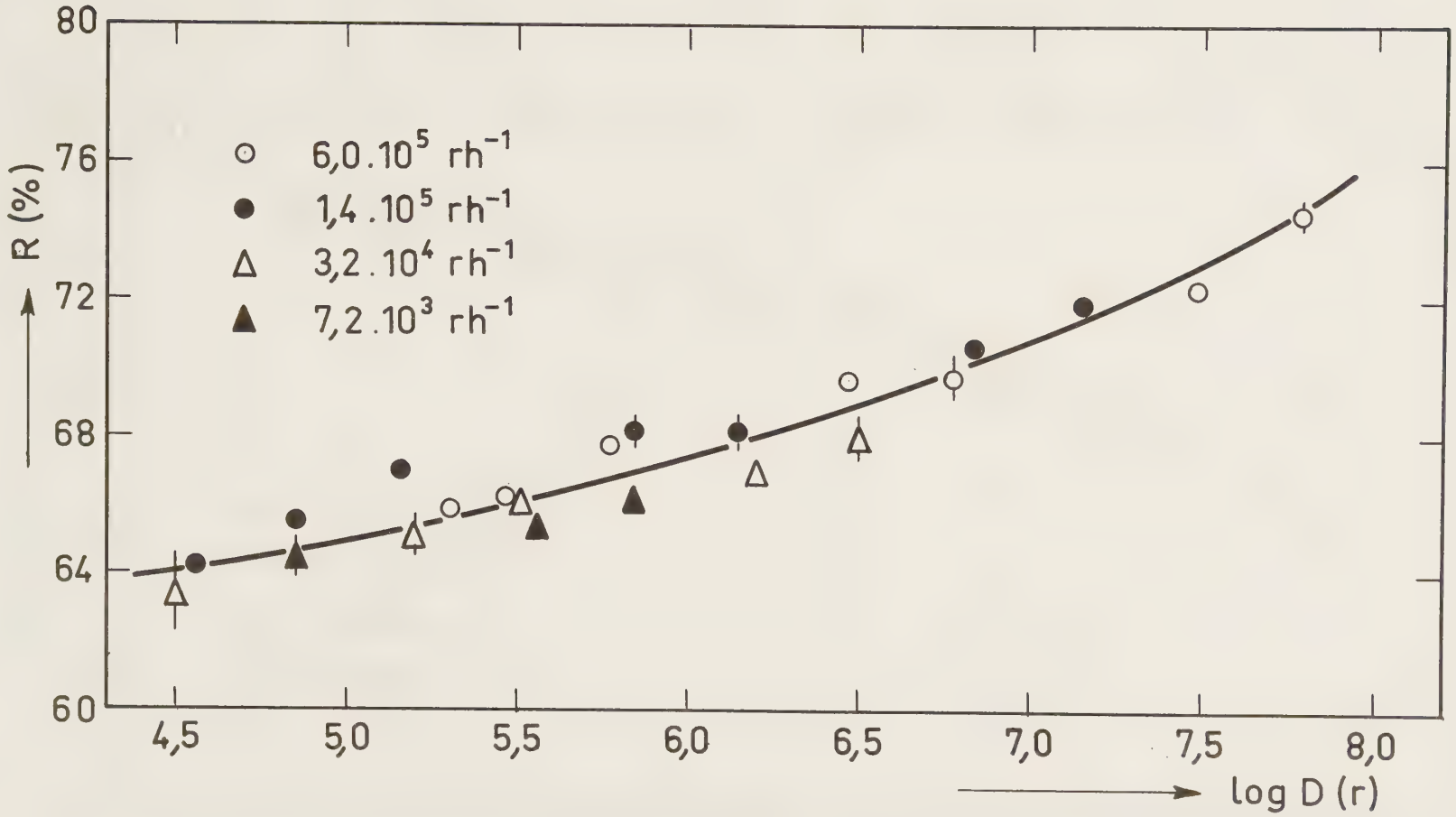

Figure 24

La variation de la rétention de $K_2 Cr O_4$ (grains) en fonction de la dose

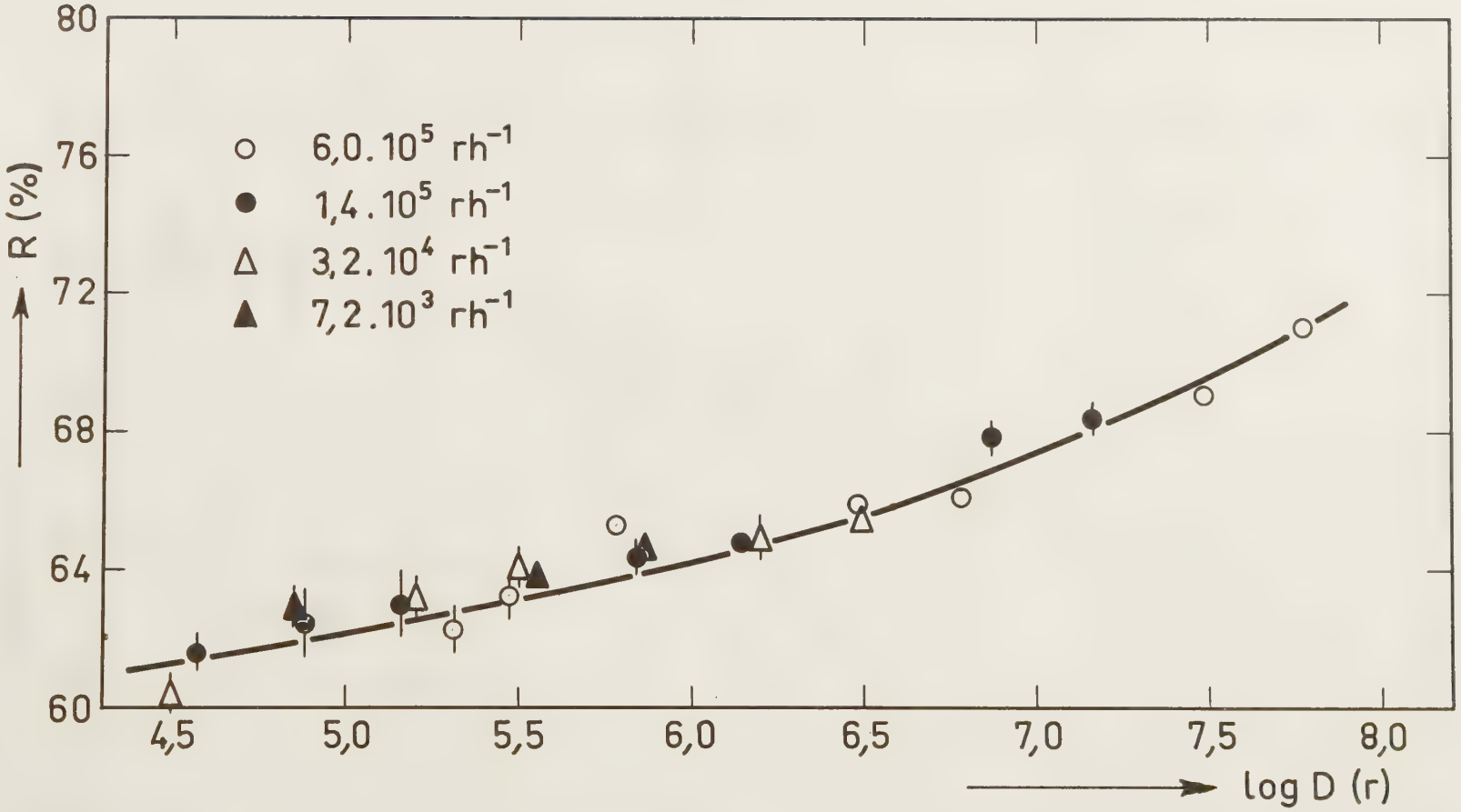

Figure 25

La variation de la rétention de $K_2 Cr O_4$ (poudre) en fonction de la dose

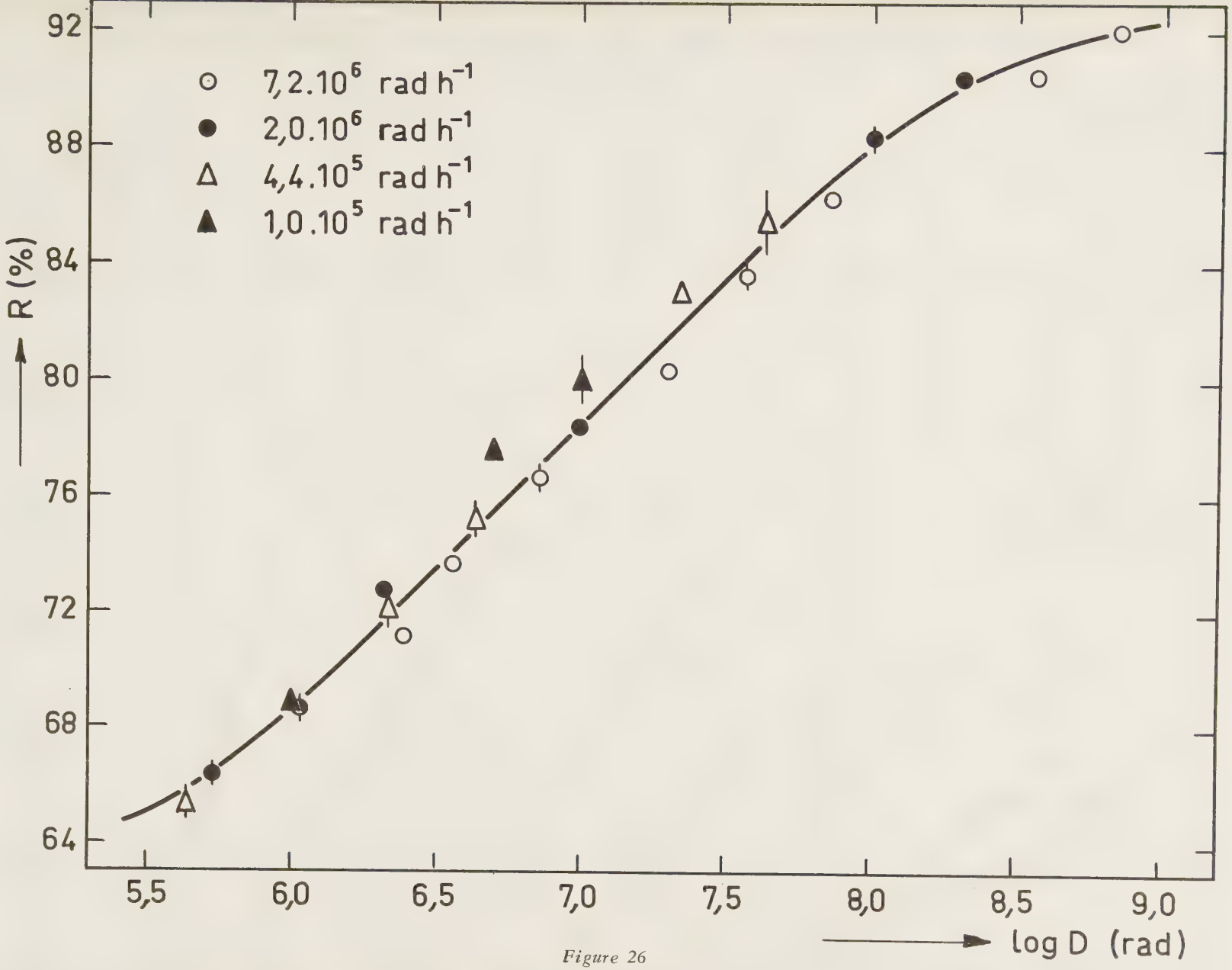

Figure 26

La variation de la rétention de $K_2 Cr O_4$ irradié en présence de $Li_2 CO_3$ (1 : 1 M), en fonction de la dose ($\alpha + t$)

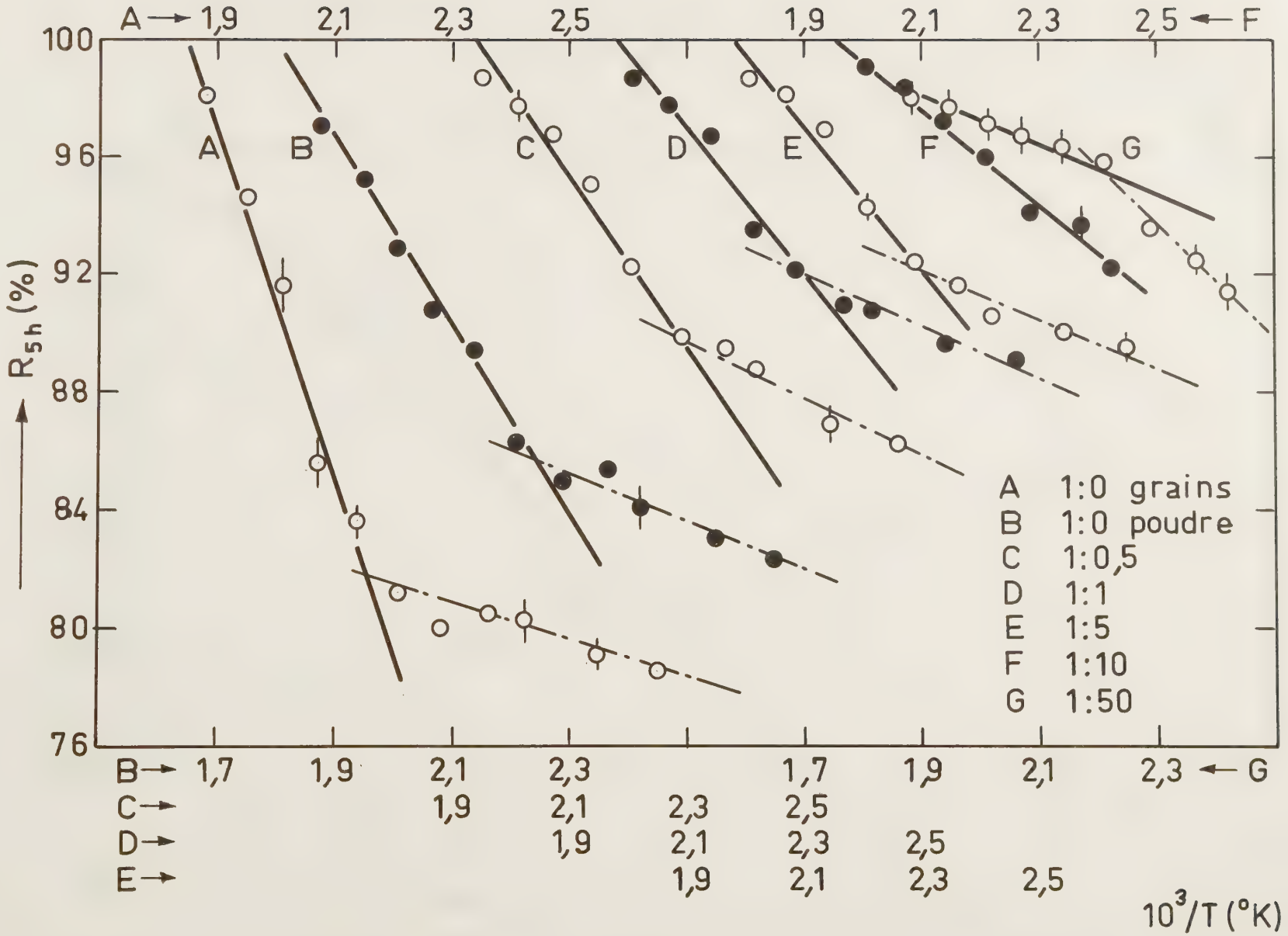

Figure 27

La variation du recuit isochrone, R_{5h}, de $K_2 Cr O_4$, pur et irradié en présence de $Li_2 CO_3$, en fonction de $1/T$

Les échantillons ont été chauffés pendant 5 heures à des températures de 104°C jusqu'à 260°C. La représentation de la rétention, R_{5h}, en fonction de 1/T (figure 27), montre deux portions distinctes. Au-dessus d'une certaine température - qui varie de 187°C pour l'échantillon $K_2 Cr O_4$ pur (grains) à 162°C pour l'échantillon $K_2 Cr O_4 : Li_2 CO_3$ 1 : 5 - on observe une portion linéaire dont la pente diminue progressivement en fonction de la proportion de $Li_2 CO_3$ dans le mélange. Au-dessous de cette température les données ne sont pas suffisamment précises pour en tirer une conclusion. Apparemment il semble qu'il y a une deuxième portion linéaire, qui présente la même pente pour tous les échantillons. Alternativement, il s'agit peut être de la portion qui fait le passage entre le processus des températures élevées et le processus qui a lieu jusqu'à ces températures (45, 50).

3.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS

La cinétique et le mécanisme du recuit concomitant de l'irradiation dans la pile n'ont pas encore été élucidés. On a proposé des mécanismes basés sur l'interaction directe entre les radiations ionisantes et les entités qui recuisent. Mais ces mécanismes ne peuvent pas expliquer pourquoi le recuit est influencé par la température de l'irradiation. L'idée que pendant l'irradiation a lieu un recuit thermique est maintenant acceptée. Mais le fait que la cinétique du recuit thermique est gouvernée par la nature et la concentration des défauts d'une part, et, d'autre part, que la concentration de ceux-ci est une fonction de la dose reçue, rend difficile l'application des théories existantes. Pour le recuit sous l'action des radiations ionisantes ayant lieu après l'irradiation aux neutrons il serait possible de l'interpréter à l'aide de processus thermoactivés . Récemment BAUMGARTNER et MADDOCK (67) ont démontré que le recuit thermique serait une étape du recuit radioinduit.

Ces résultats concordent avec nos premières affirmations (58, 65). Ainsi les radiations, par les mécanismes connus - ou plutôt acceptés - (collisions, ionisations, etc ...), produisent des défauts (atomiques, électroniques, etc...). A une certaine température - dans ce cas la température d'irradiation - le comportement de ces défauts peut favoriser ou non le recuit des atomes de recul. Ainsi même si la concentration des porteurs de charge (dont les atomes de recul ont besoin pour reformer leur état initial est importante), leur recuit ne peut avoir lieu qu'à des températures suffisamment élevées, quand la mobilité des porteurs de charge augmente et l'interaction avec les espèces de recul devient possible. D'autre part, la concentration de porteurs de charge résulte de la compétition entre la formation et la disparition des défauts. On arrive finalement à un équilibre dynamique.

3.4.1 - La cinétique du recuit radioinduit

La compétition entre la formation et la disparition des défauts mène à une équation cinétique qui peut s'exprimer en termes de concentration des défauts N,

$$\frac{dN}{dt} = n \phi \sigma - k N \qquad (25)$$

où ϕ est le flux incident des particules (radiations), n est la concentration des atomes cibles et σ la section efficace, c'est-à-dire le premier terme représente, d'une façon simplifiée, la formation de défauts, en négligeant les défauts secondaires ou d'autres effets spécifiques (comme ceux qui dérivent de

la théorie des collisions focalisées). Enfin les défauts formés peuvent disparaître par le recuit concomitant. C'est le deuxième terme qui exprime ce processus parallèle, k étant une constante de proportionnalité. Ainsi la concentration des défauts résulte de l'intégration de l'équation (25).

$$N = N_{\infty} (1 - e^{-k \phi t}) \qquad (26)$$

comme ϕt représente la dose D ,

$$N = N_{\infty}(1 - e^{-kD}) \qquad (27)$$

N_{∞} étant la concentration des défauts à l'équilibre.

En représentant N en fonction du logarithme de la dose on obtient une courbe avec une allure sigmoïde.

Si le recuit des atomes de recul est une fonction de la concentration des défauts la courbe R (log D) peut être confrontée à l'équation (27).

Les résultats présentés dans les figures 25 et 26 montrent partiellement une telle allure. Mais si on considère que la même rétention est due toujours à la même dose on peut juxtaposer les courbes des figures 25 et 26. Il résulte en ce cas une courbe sigmoïde qui conduit à deux conclusions importantes (figure 28).

Premièrement, l'allure de la courbe correspond à celle résultante de l'équation (27), mais l'impossibilité de trouver une équation de premier ordre, nous mène à la même conclusion que dans le paragraphe 2.4.1, c'est-à-dire que le processus peut être distribué en énergie d'activation, ce qui montre que les défauts ne sont pas équivalents du point de vue énergétique. Le fait qu'il y a plusieurs groupes de processus de recuit thermique à partir de la température de $\sim$ 40°C est un argument dans ce sens.

Deuxièmement, on peut remarquer que le déplacement, par rapport à l'axe log D , nécessaire pour la superposition des courbes de $K_2 Cr O_4$ et de $K_2 Cr O_4$ irradié en présence de lithium, est d'environ 1,3 unité de log D (rad). Ce fait est important parce qu'il nous montre clairement que l'efficacité des radiations fortement ionisantes α et t est beaucoup plus grande que l'efficacité des rayons γ . Ces derniers n'ont qu'une efficacité de 4 % par rapport à celle des hélions et des tritons. Autrement dit on obtient le même effet en soumettant les échantillons à 10^6 R (radiations γ) ou 4.10^4 rad (radiations α + t). Naturellement, ces chiffres sont exacts que si on considère que toute l'énergie de la réaction nucléaire $^6Li (n, \alpha)^3H$ est absorbée dans les échantillons.

3.4.2 - La variation de l'énergie d'activation du recuit thermique

La figure 27 montre que la pente des droites R_{5h} en fonction de 1/T décroît progressivement en fonction de la proportion de $Li_2 CO_3$ dans le mélange. Dans le chapitre 2 nous avons montré que la valeur de cette pente, notée F (E) est une mesure de l'énergie d'activation. En même temps la proportion de Li_2CO_3 dans le mélange est une mesure de la dose supplémentaire due à la dissipation de l'énergie des hélions et des tritons de recul. On peut donc affirmer que l'énergie d'activation du recuit thermique décroît avec la dose des radiations ionisantes. La variation de F (E) en fonction de la dose

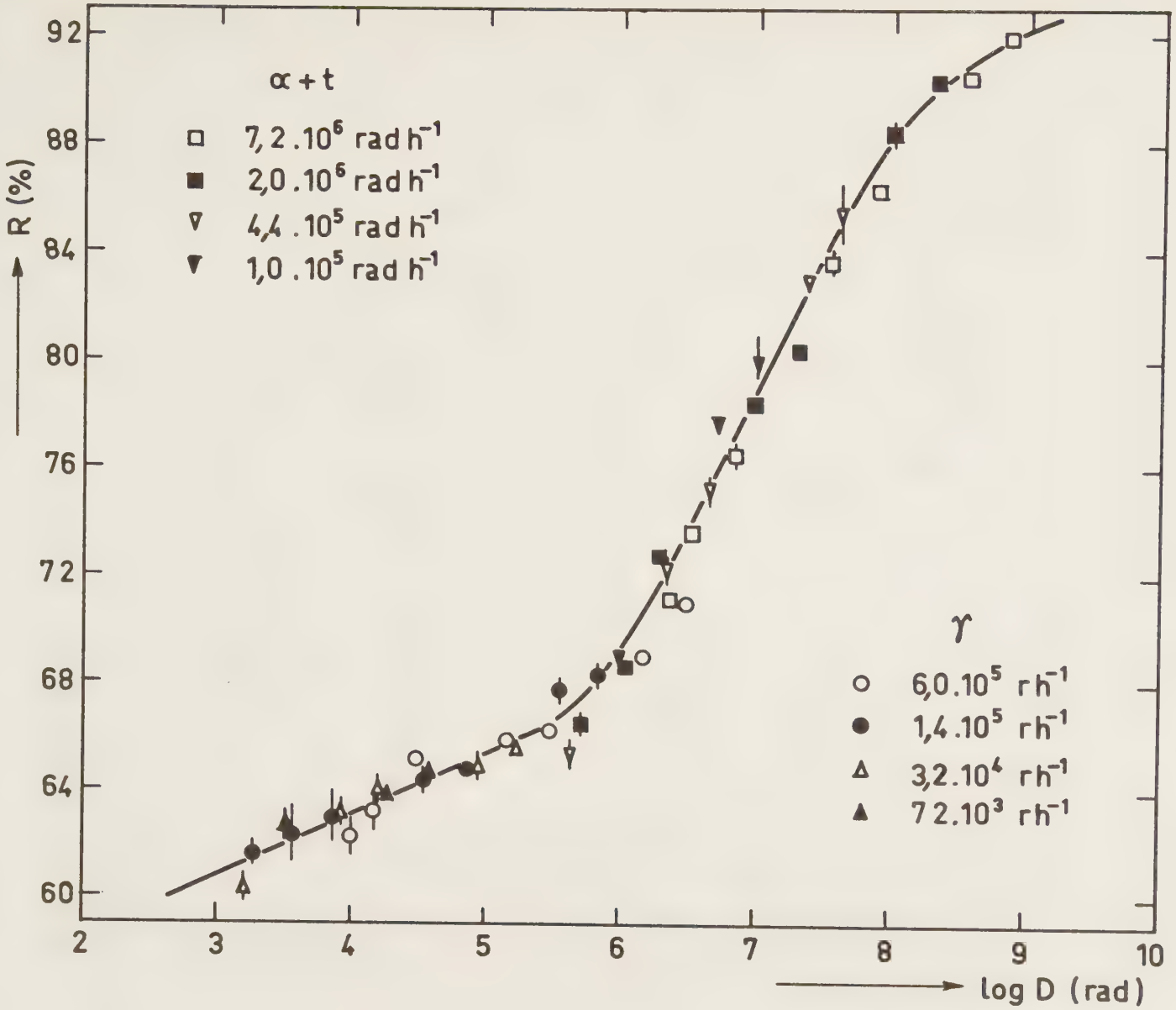

Figure 28

La variation de la rétention de $K_2 Cr O_4$ en fonction de la dose des radiations ionisantes

des radiations ionisantes est présentée dans la figure 29.
Comme nous l'avons vu, la concentration des défauts est également une fonction de la dose reçue. Ainsi on arrive à la même conclusion que dans le cas de $K_2 Cr O_4$ dopé au baryum, notamment : l'énergie d'activation du recuit thermique diminue en présence des défauts.

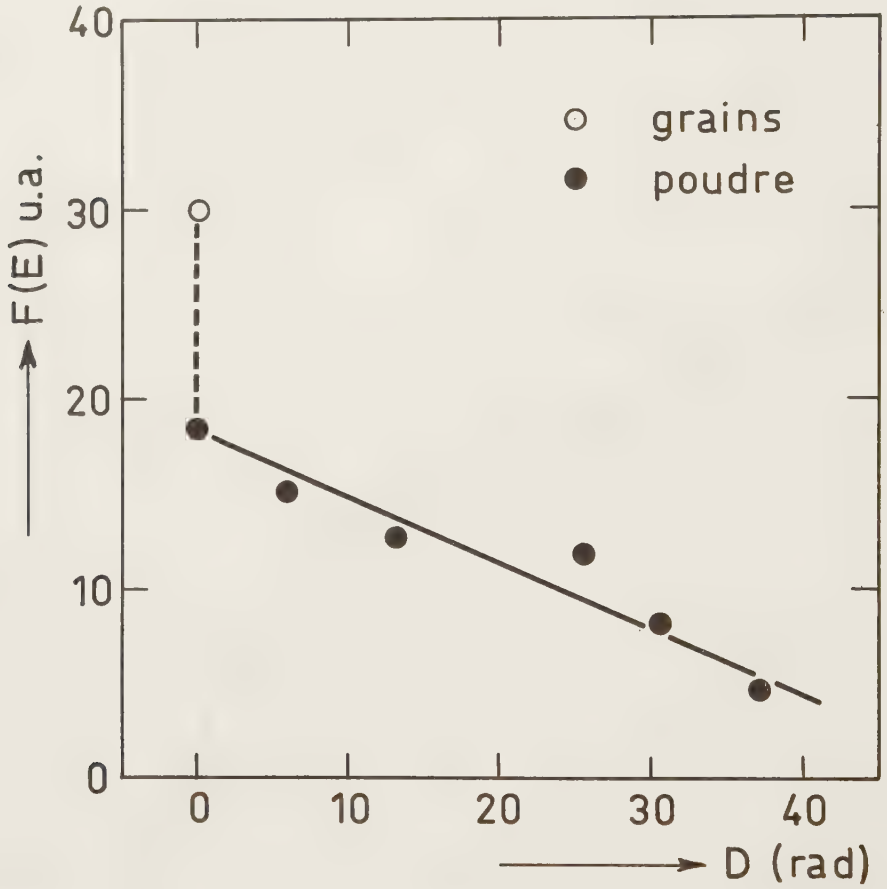

Figure 29
La variation de F (E) en fonction de la dose des radiations ionisantes pour $K_2 Cr O_4$

Cette diminution de l'énergie d'activation a été prévue par DIENES (68), qui a proposé une relation simple du type :

$$E = E_0 - \alpha N \qquad (28)$$

où E_0 est l'énergie d'activation d'un seul défaut isolé, N est la concentration des défauts et α une constante de proportionnalité. Si, pour les doses utilisées, N est approximativement proportionnel à la dose, alors la représentation de E en fonction de D aurait l'allure d'une droite. La figure 29 montre une dépendance linéaire.

En ce qui concerne la manière dont les défauts interviennent dans le processus de recuit des atomes de recul on peut invoquer le modèle déjà proposé. On sait que les radiations ionisantes peuvent enlever les électrons des atomes. L'ionisation radioinduite peut produire des espèces CrO_4^-. La mobilité des trous, ainsi formés, augmente en fonction de la température, ce qui facilite l'interaction avec les espèces de recul. A la suite de cette interaction, les espèces réduites $Cr^{(3+)}$ peuvent s'oxyder en $Cr^{(6+)}$. Finalement la rétention devrait augmenter, ce qui a été effectivement observé.

Ainsi une première conclusion est que les défauts introduits par dopage et ceux produits par des radiations ionisantes agissent dans le même sens, en diminuant l'énergie d'activation du recuit thermique des atomes de recul. Tant le dopage que les radiations peuvent mener à l'apparition des trous. L'interaction des trous avec les espèces de recul provoquent l'oxydation de celles-ci, c'est-à-dire une augmentation de la rétention.

4 - L'INFLUENCE DES DEFAUTS INTRODUITS PAR NON-STOECHIOMETRIE

Le système CrO_3 - Cr_2O_3

4.1 - INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents on a vu que les défauts introduits par dopage ou par irradiation avec des radiations ionisantes agissent dans le sens d'une diminution de l'énergie d'activation du recuit thermique. Un mécanisme électronique peut expliquer le recuit, l'oxydation des espèces de recul provenant de leur interaction avec les trous.

Pour vérifier ces conclusions nous avons choisi un système dans lequel on pouvait envisager l'interaction non seulement avec les trous mais aussi avec les électrons. Les oxydes du chrome présentent cet avantage. On a la possibilité d'obtenir des oxydes semi-conducteurs de type n et de type p. Les premiers sont caractérisés par un déficit d'atomes d'oxygène, ce qui mène à une conductibilité par électrons, les seconds sont caractérisés par un excès d'atomes d'oxygène ce qui conduit à une conductibilité par trous. Un autre avantage est le fait qu'ils produisent par irradiation neutronique les mêmes espèces radioactives que les chromates ; par dissolution il résulte CrO_4^{2-} et $Cr(H_2O)_6^{3+}$. De plus, ils contiennent seulement deux espèces atomiques, Cr et O, ce qui facilite l'interprétation des interactions existantes.

4.2 - PARTIE EXPERIMENTALE

A - Préparation des échantillons

Les oxydes non-stoechiométriques ont été obtenus par le chauffage de CrO_3 cristallin (Riedel de Haën) pendant 4 heures à différentes températures entre 105° C et 450° C. On a utilisé la méthode indiquée par GLESMER et al. (69), mais sans faire passer un courant d'oxygène sur les échantillons. CrO_3 a été chauffé dans un four électrique thermoréglé. Après le chauffage les échantillons ont été broyés et gardés dans un dessicateur à $CaCl_2$ sous vide. On a préparé ainsi 14 oxydes non-stoechiométriques.

B - Analyse chimique

On a déterminé le rapport O/Cr de deux façons différentes. L'analyse intégrale a été effectuée d'après le procédé de SCHWARZ et al (70). Les échantillons ont été dissous dans $HClO_4$. Le chromate, résultant de l'oxydation totale du chrome par $HClO_4$, a été déterminé volumétriquement avec le sel de Mohr en présence de diphénylamine en milieu d'acide sulfurique. On a noté le rapport O/Cr réel avec x .

Etant donné que les oxydes non-stoechiométriques n'ont qu'une solubilité partielle, on a été amené à effectuer une analyse superficielle. En réalité seuls les ions Cr^{6+} (CrO_4^{2-}) de la couche extérieure des grains peuvent être mis en solution. Les ions Cr^{3+} de l'oxyde sont insolubles et en même temps ils empêchent la solubilisation des ions Cr^{6+} qui se trouvent à l'intérieur des grains. On a employé la méthode de WELLER et VOLTZ (71) de titration ampérométrique de l'iode résulté par la réduction/ de Cr^{6+} (CrO_4^{2-}) dissous, en Cr^{3+}, en présence de KI en milieu de HCl. Le rapport O/Cr apparent a été noté avec x'.

Les deux analyses - intégrale et superficielle - ont été nécessaires pour calculer la distribution réelle de la radioactivité à partir des données obtenues par la dissolution superficielle des échantillons irradiés.

C - Conditions d'irradiation

Les échantillons ont été irradiés, dans des ampoules de quartz, sous vide, dans le réacteur VVR-S (IFA), pendant 128 heures à un flux de neutrons thermiques de $1,2.10^{11}$ cm^{-2} s^{-1}, flux de neutrons rapides de $6,3.10^{9}$ cm^{-2} s^{-1}, intensité de la dose γ de $3,5.10^{5}$ rad h^{-1}, la température du canal étant de 30 à 50°C.

D - Analyse radiochimique

Après l'irradiation les échantillons ont été agités dans une solution aqueuse de HCH_3COO en présence de porteurs de Cr^{3+} et CrO_4^{2-}. On a isolé trois fractions radioactives :

a) Une fraction insoluble séparée par filtration, appelée I'_o,

b) Une fraction séparée sous forme de $PbCrO_4$ par précipitation avec $Pb(NO_3)_2$, appelée R'_o.

c) La fraction du filtrat qui contient Cr^{3+} de recul, soluble, qui a été appelée E'_o.

La fraction insoluble et $PbCrO_4$ ont été dissous dans $HClO_4$ et HNO_3 respectivement. La radioactivité de chaque fraction a été mesurée. Finalement on a calculé la distribution apparente de I'_o, R'_o, E'_o, en %. A partir des valeurs apparentes on a calculé les valeurs réelles comme nous allons voir dans le paragraphe 4.3.1.

E - Traitement thermique

Une série de 8 oxydes (rapport O/Cr de ~ 3 jusqu'à $\sim 1,5$) a été soumise à un traitement isochrone. On les a chauffés pendant 4 heures à 170°C et à 200°C. La température de recuit a toujours été inférieure à la température de préparation afin que les modifications de composition soient écartées. La distribution apparente (I'_T, R'_T et E'_T) a été déterminée.

Une autre série de 4 oxydes (rapport O/Cr de 3 à 2,90) a subi un traitement isothermique à des températures entre 125°C et 170°C.

La première série d'oxydes a été étudiée pour voir quelle est l'influence des phases cristallines, du rapport O/Cr en général et du type de semi-conductibilité en particulier.

La seconde série a été étudiée pour déterminer la cinétique du recuit thermique et pour voir, en calculant les énergies d'activation, comment se manifeste l'influence de la concentration des défauts. La concentration des défauts, dans ce cas, augmente graduellement, mais dans le cadre du même composé cristallographique.

F - Mesure de l'activité

On a mesuré le radiochrome de la même façon que celle employée dans les cas précédents (paragraphe 2.2).

4.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les données obtenues par l'analyse intégrale et superficielle sont montrées dans les tableaux 8bis, 9 et la figure 30.

TABLEAU 8bis

Les caractéristiques des oxydes non-stoechiométriques du chrome (première série)

Température de préparation (°C)	Rapport O/Cr réel x	Rapport O/Cr apparent x	Phase cristallographique
227 ± 3	2,99 ± 0,01	2,96 ± 0,02	α
250 ± 1	2,96 ± 0,02	2,72 ± 0,04	$(\alpha + \beta)$
280 ± 1	2,62 ± 0,01	1,81 ± 2,32	β
315 ± 5	2,63 ± 0,01	1,62 ± 0,01	$\beta + \gamma$
350 ± 2	2,41 ± 0,02	1,53 ± 0,01	γ
375 ± 5	2,41 ± 0,01	1,53 ± 0,00	$\gamma + \varepsilon$
410 ± 5	1,56 ± 0,01	1,53 ± 0,00	ε
450 ± 2	1,52 ± 0,01	1,52 ± 0,01	ε

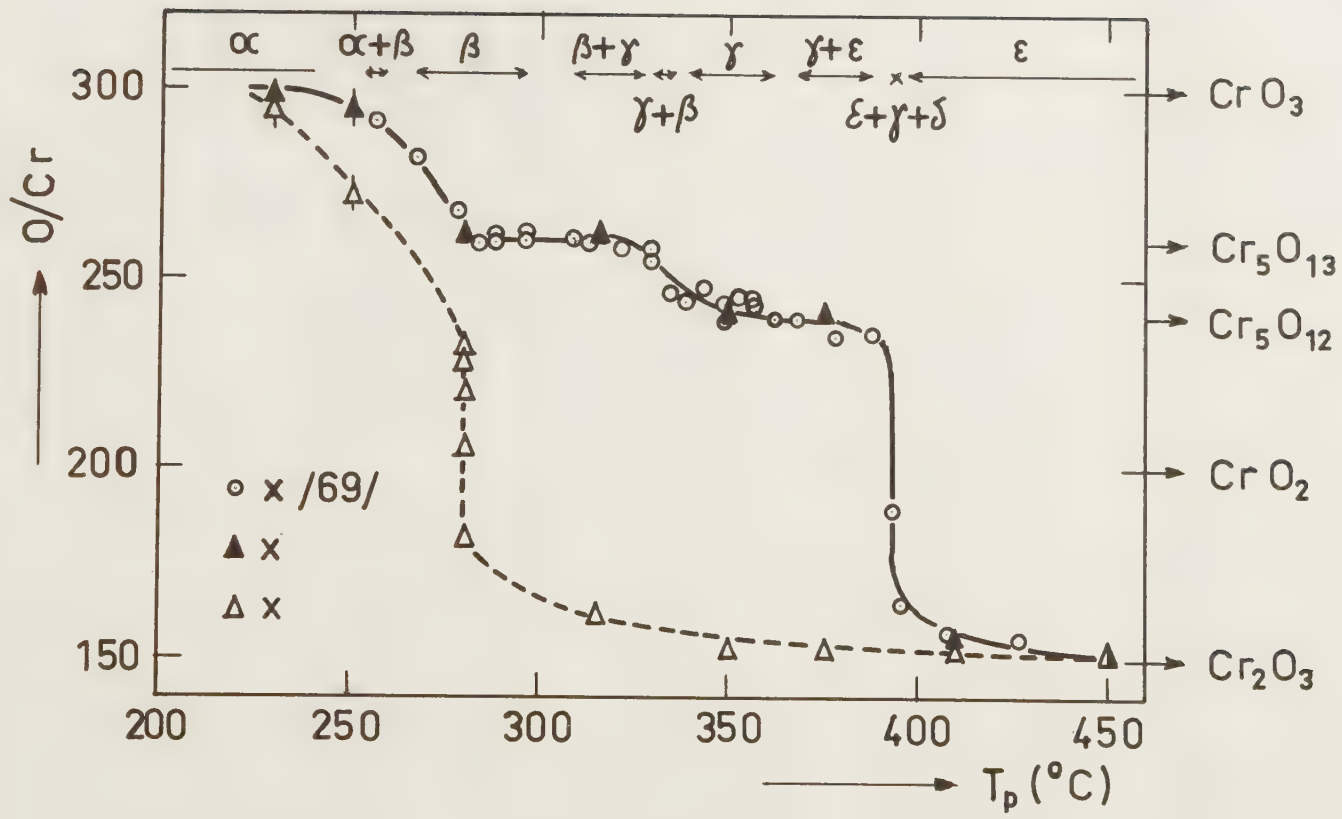

Figure 30

La variation du rapport O/Cr des oxydes non-stoechiométriques en fonction de la température de préparation

La comparaison avec les résultats obtenus par GLESMER et al. (69), met en évidence un très bon accord. Les auteurs cités ont montré que dans la série d'oxydes CrO_3 - Cr_2O_3 on peut obtenir 5 phases cristallographiques - déterminées par analyse aux rayons X - qui correspondent aux composés suivants :

α -	CrO_3	$x = 3$
β -	Cr_5O_{13}	$x = 2,6$
γ -	Cr_5O_{12}	$x = 2,4$
δ -	CrO_2	$x = 2$
ε -	Cr_2O_3	$x = 1,5$

A certaines températures on obtient des oxydes qui présentent simultanément deux phases : $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\gamma + \varepsilon$. Tous ces oxydes, à l'exception de CrO_2, ne contiennent que Cr^{6+} et Cr^{3+} distribués dans les noeuds du réseau cristallin, conformément au rapport O/Cr. Seulement les oxydes CrO_3, CrO_2 et Cr_2O_3 sont des composés chimiques bien définis. Les autres oxydes pouvant être notés comme $Cr_5O_{13} = 11\,CrO_3 \,.\, 2\,Cr_2O_3$ ou $Cr_5O_{12} = 3\,CrO_3 \,.\, Cr_2O_3$, ne doivent pas être considérés comme mélange de deux composés définis.

Nous avons préparé les oxydes α, $(\alpha + \beta)$, β, $\beta + \gamma$, γ, $\gamma + \varepsilon$, ε, la phase δ étant extrêmement difficile à obtenir.

En ce qui concerne les analyses chimiques, nous avons obtenu par cette voie le rapport O/Cr réel, x, et le rapport O/Cr apparent, x'. Les relations entre les valeurs x ou x' et la proportion de Cr^{6+} ou de Cr^{3+} dans les échantillons respectifs résultant d'un raisonnement simple. Si on ne tient pas compte de la structure et de la composition de l'oxyde, on peut exprimer la composition de n'importe quel oxyde de la série CrO_3 - Cr_2O_3 de la manière :

$$CrO_x = a\,CrO_3 + b\,Cr_2O_3 \qquad (29)$$

où x est déterminé par l'analyse intégrale. Il résulte ainsi les relations suivantes entre le rapport O/Cr et la fraction a de Cr^{6+} ou $2\,b$ de Cr^{3+} :

$$a = \frac{2x - 3}{3} \qquad (30)$$

$$b = \frac{3 - x}{3} \qquad (31)$$

Le fait qu'à mesure que le contenu de Cr^{3+} augmente, augmente également l'insolubilité de l'oxyde, conduit à des valeurs x' plus petites que les valeurs x. Dans ce cas, apparemment, la formule de l'oxyde est modifiée :

$$CrO_{x'} = a'\,CrO_3 + 2\,b'\,Cr_2O_3 \qquad (32)$$

où x' est déterminé par l'analyse superficielle. Il en résulte pour les fractions apparentes des relations du même type :

$$a' = \frac{2x' - 3}{3} \tag{33}$$

$$b' = \frac{3 - x'}{3} \tag{34}$$

Ces relations sont très importantes puisque par l'analyse radiochimique nous déterminerons la distribution apparente (I', R', E') qui correspond donc aux fractions apparentes a' et $2b'$. Or nous devons calculer la distribution réelle (I, R, E).

4.3.1 - Le Calcul de la distribution des espèces de recul

Nous allons développer un raisonnement qui nous permettra d'obtenir les relations entre les valeurs apparentes (I', R', E') et les valeurs réelles (I, R, E) par l'intermédiaire des données des analyses chimiques, intégrales et superficielles.

Considérant le cas général, on peut envisager les espèces chimiques suivantes, résultantes de la réaction nucléaire n, γ des deux espèces de chrome :

$$^{6}Cr\,(n,\gamma) \rightarrow \begin{cases} {}^{6}Cr\ VI \\ {}^{6}Cr\ III_s \\ {}^{6}Cr\ III_i \end{cases}$$

$$^{3}Cr\,(n,\gamma) \rightarrow \begin{cases} {}^{3}Cr\ VI \\ {}^{3}Cr\ III_s \\ {}^{3}Cr\ III_i \end{cases}$$

où l'indice supérieur à gauche représente la valence du chrome qui subit la réaction nucléaire et les chiffres romains, la valence du radiochrome dans les fractions séparées par l'analyse radiochimique des échantillons irradiés, c'est-à-dire $Cr\ VI = CrO_4^{2-}$, $Cr\ III_s = Cr(H_2O)_6^{3+}$ et $Cr\ III_i = Cr^{3+}$ insoluble.

Si nous notons avec ^{6}R et ^{3}R les rétentions rapportées à l'état initial des atomes de chrome et avec ^{6}E et ^{3}E les fractions de radiochrome résultant sous forme de chrome trivalent soluble, rapportées aux mêmes états initiaux étant donné que a et $2b$ sont les fractions initiales de chrome hexavalent et de celui trivalent, la répartition de la radioactivité dans l'échantillon non-traité, dans la solution et dans le résidu est la suivante :

TABLEAU 9

Cas général

Etat et origine chimique	Echantillon non-traité	Solution	Résidu
^{6}Cr VI	$a\,^{6}R$	$a\,^{6}R\,\alpha$	$a\,^{6}R\,(1-\alpha)$
$^{6}Cr\ III_s$	$a\,^{6}E$	$a\,^{6}E\,\beta$	$a\,^{6}E\,(1-\beta)$
$^{6}Cr\ III_i$	$a\,(1-{}^{6}R-{}^{6}E)$	$a\,(1-{}^{6}R-{}^{6}E)\,\gamma$	$a\,(1-{}^{6}R-{}^{6}E)\,(1-\gamma)$
^{3}Cr VI	$2b\,(1-{}^{3}R-{}^{3}E)$	$2b\,(1-{}^{3}R-{}^{3}E)\,\delta$	$2b\,(1-{}^{3}R-{}^{3}E)\,(1-\delta)$
$^{3}Cr\ III_s$	$2\,b\,{}^{3}E$	$2\,b\,{}^{3}E\,\varepsilon$	$2\,b\,{}^{3}E\,(1-\varepsilon)$
$^{3}Cr\ III_i$	$2\,b\,{}^{3}R$	$2\,b\,{}^{3}R\,\zeta$	$2\,b\,{}^{3}R\,(1-\zeta)$
TOTAL	$a + 2b$	$a + 2b$	

Dans le tableau 9 les lettres grecques indiquent la fraction dissoute.

Les relations présentées peuvent être simplifiées par le raisonnement suivant :

A = La valeur de α provient directement des données de l'analyse superficielle : $a\,\alpha = a'$.

B = Du fait que Cr^{3+} oxydique est insoluble il résulte que $\gamma = \zeta = 0$.

C = Tenant compte que le parcours des atomes de recul, qui est le même pour les entités qui mènent à ^{6}Cr VI et à ^{6}Cr III, est très petit (2 - 3 distances interatomiques), on peut considérer que l'écran vis-à-vis de la dissolution est le même pour les deux espèces, donc la fraction dissoute est la même, c'est-à-dire $\beta = \alpha = a'/a$.

D = En appliquant le raisonnement du point C pour les espèces ^{3}Cr VI et $^{3}Cr\ III_s$, et tenant compte du point A, on en déduit que $\delta = \varepsilon = \alpha = a'/a$.

Introduisant les nouvelles valeurs dans le tableau 9 on obtient la situation suivante :

TABLEAU 10

Cas général simplifié

Etat et origine chimique	Echantillon non traité	Solution	Résidu
$^6Cr\ VI$	$a\ ^6R$	$a'\ ^6R$	$(a - a')\ ^6R$
$^6Cr\ III_s$	$a\ ^6E$	$a'\ ^6E$	$(a - a')\ ^6E$
$^6Cr\ III_i$	$a\ (1 - {}^6R - {}^6E)$	0	$a\ (1 - {}^6R - {}^6E)$
$^3Cr\ VI$	$2b\ (1 - {}^3R - {}^3E)$	$2b \frac{a'}{a} (1 - {}^3R - {}^3E)$	$2b\ (1 - \frac{a'}{a})\ (1 - {}^3R - {}^3E)$
$^3Cr\ III_s$	$2b\ {}^3E$	$2b \frac{a'}{a}\ {}^3E$	$2b\ (1 - \frac{a'}{a})\ {}^3E$
$^3Cr\ III_i$	$2b\ {}^3R$	0	$2b\ {}^3R$
TOTAL	$a + 2b$	$a + 2b$	

Nous avons maintenant la possibilité d'écrire 6 expressions qui puissent conduire aux relations entre les valeurs réelles et les valeurs apparentes :

$$R = a\ {}^6R + 2b\ (1 - {}^3R - {}^3E) \tag{35}$$

$$R' = a'\ {}^6R + 2b \frac{a'}{a} (1 - {}^3R - {}^3E) \tag{36}$$

$$E = a\ {}^6E + 2b\ {}^3E \tag{37}$$

$$E' = a'\ {}^6E + 2b \frac{a'}{a}\ {}^3E \tag{38}$$

$$I = a\ (1 - {}^6R - {}^6E) + 2b\ {}^3R \tag{39}$$

$$I' = (a - a')\ ({}^6R + {}^6E) + a\ (1 - {}^6R - {}^6E) + 2b\ (1 - \frac{a'}{a})\ (1 - {}^3R) + 2b\ {}^3R \tag{40}$$

Nous nous trouvons devant un système qui a 6 inconnues (R, E, ${}^6R$, ${}^6E$, ${}^3E$) mais qui ne contient que 4 équations indépendantes, les deux autres expressions résultant de la superposition linéaire des quatre premières. Il en résulte clairement que le système est déterminé du point de vue physique si le nombre des inconnues n'est pas plus grand que quatre. Dans ce cas on peut imaginer 6 situations comme base de calcul :

TABLEAU 11

Situations possibles

Etat et origine chimiques	1	2	3	4	5	6
^{6}Cr VI	+	+	+	+	+	+
^{6}Cr III_s	+	0	+	0	+	0
^{6}Cr III_i	+	0	0	+	0	+
^{3}Cr VI	0	+	0	+	+	0
^{3}Cr III_s	0	+	+	0	0	+
^{3}Cr III_i	+	+	+	+	+	+

Le signe + affirmant l'existence de l'espèce respective.
Le signe 0 indiquant que cette espèce ne se forme pas.

De ces 6 possibilités, la variante 4 est absurde du point de vue physique et les variantes 2 et 6 semblent très peu probables. Il reste comme possibles les variantes 1, 3, 5. Mais toutes les variantes donnent comme solution des relations :

$$I = \frac{b}{b'} I' \qquad (41)$$

$$R = \frac{a}{a'} R' \qquad (42)$$

$$E = 100 - (I + R) \qquad (43)$$

ou

$$E = \frac{a}{a'} E \qquad (43bis)$$

les deux autres inconnues ayant les valeurs :

$$^{6}R = \frac{R'}{a'} = \frac{R}{a} \qquad (44)$$

$$^{3}R = 1 \text{, c'est-à-dire } 100\ \% \qquad (45)$$

Les relations (41 - 43) permettent ainsi de calculer la distribution réelle des espèces de recul.

4.3.2 - La distribution et le comportement des espèces de recul

Les résultats expérimentaux concernant la distribution de la radioactivité des différentes fractions chimiques après l'irradiation, sont exposés dans le tableau 12. Dans le même tableau sont donnés les pourcentages de Cr^{3+} calculés conformément à la formule de l'oxyde respectif.

TABLEAU 12

La distribution de la radioactivité du chrome dans les oxydes irradiés

Phase	Cr^{3+} oxydique (%)	I_o (%)	R_o (%)	E_o (%)
α	0,7 ± 0,7	2,2 ± 0,8	72,2 ± 0,3	27,6 ± 1,0
($\alpha + \beta$)	2,7 ± 1,4	4,9 ± 0,4	64,4 ± 0,4	30,7 ± 0,0
β	25,3 ± 0,7	25,3 ± 0,0	73,2 ± 0,2	1,5 ± 0,1
$\beta + \gamma$	24,7 ± 0,7	26,6 ± 0,0	4,7 ± 0,0	68,7 ± 0,0
γ	39,3 ± 1,4	39,2 ± 0,1	50,0 ± 1,5	10,8 ± 1,4
$\gamma + \varepsilon$	39,3 ± 0,7	39,6 ± 0,0	21,2 ± 0,0	39,2 ± 0,0
ε (1)	96,0 ± 0,7	93,8 ± 0,2	5,5 ± 0,7	0,7 ± 0,7
ε (2)	98,7 ± 0,7	97,1 ± 0,3	2,6 ± 0,3	0,3 ± 0,0

Le tableau 13 présente la distribution du radiochrome après le chauffage des échantillons irradiés pendant 4 heures à 200°C.

TABLEAU 13

La distribution de la radioactivité du chrome après le chauffage des oxydes irradiés

Phase	Cr^{3+} oxydique (%)	I_T (%)	R_T (%)	E_T (%)
α	0,2 ± 0,7	1,5 ± 0,5	93,8 ± 2,2	4,1 ± 1,7
$(\alpha + \beta)$	2,7 ± 1,4	2,7 ± 0,1	82,7 ± 2,7	14,6 ± 2,5
β	25,3 ± 0,7	25,3 ± 0,0	71,1 ± 3,2	3,6 ± 3,2
$\beta + \gamma$	24,7 ± 0,7	29,3 ± 0,5	2,5 ± 0,6	68,1 ± 0,2
γ	39,3 ± 1,4	39,2 ± 0,0	12,8 ± 3,1	48,0 ± 3,1
$\gamma + \varepsilon$	39,3 ± 0,7	39,9 ± 0,1	5,3 ± 0,8	54,8 ± 0,7
ε (1)	96,0 ± 0,7	94,0 ± 0,2	0,3 ± 0,1	5,7 ± 0,3
ε (2)	98,7 ± 0,7	97,6 ± 1,6	0,8 ± 0,8	1,6 ± 0,9

Les résultats expérimentaux peuvent être résumés en quatre conclusions :

1 - Le pourcentage de radioactivité trouvé dans la fraction insoluble correspond - avant et après le chauffage - au pourcentage initial de Cr^{3+} oxydique inactif. Apparemment le processus de recul n'affecte pas le chrome trivalent, ou, autrement dit, la rétention de Cr^{3+} est 100 % ($^3R = 1$).

2 - Par dissolution il résulte une fraction de Cr^{3+} soluble provenant apparemment de Cr^{6+} initial.

3 - La variation de R ou de E en fonction du rapport O/Cr ou plutôt de la température de préparation des échantillons, présente une série de particularités. Dans les figures 31 et 32 on remarque l'existence de maxima et minima successifs. Ainsi les échantillons caractérisés par une seule phase cristallographique présentent des valeurs R élevées. Au contraire les échantillons qui contiennent en même temps les deux phases cristallographiques présentent des valeurs élevées pour E.

4 - Le chauffage des échantillons irradiés conduit à la modification de la distribution initiale. On remarque deux processus différents (figures 31 et 32) : les oxydes α et $(\alpha + \beta)$ montrent un recuit similaire au chromate notamment un processus thermo-activité d'oxydation. Dans les autres échantillons (β, $\beta + \gamma$, γ, $\gamma + \varepsilon$ et ε) a lieu un processus thermo-activité de réduction, que nous allons dénommer «anti-recuit» (33). Dans le premier cas R augmente, dans le second il diminue.

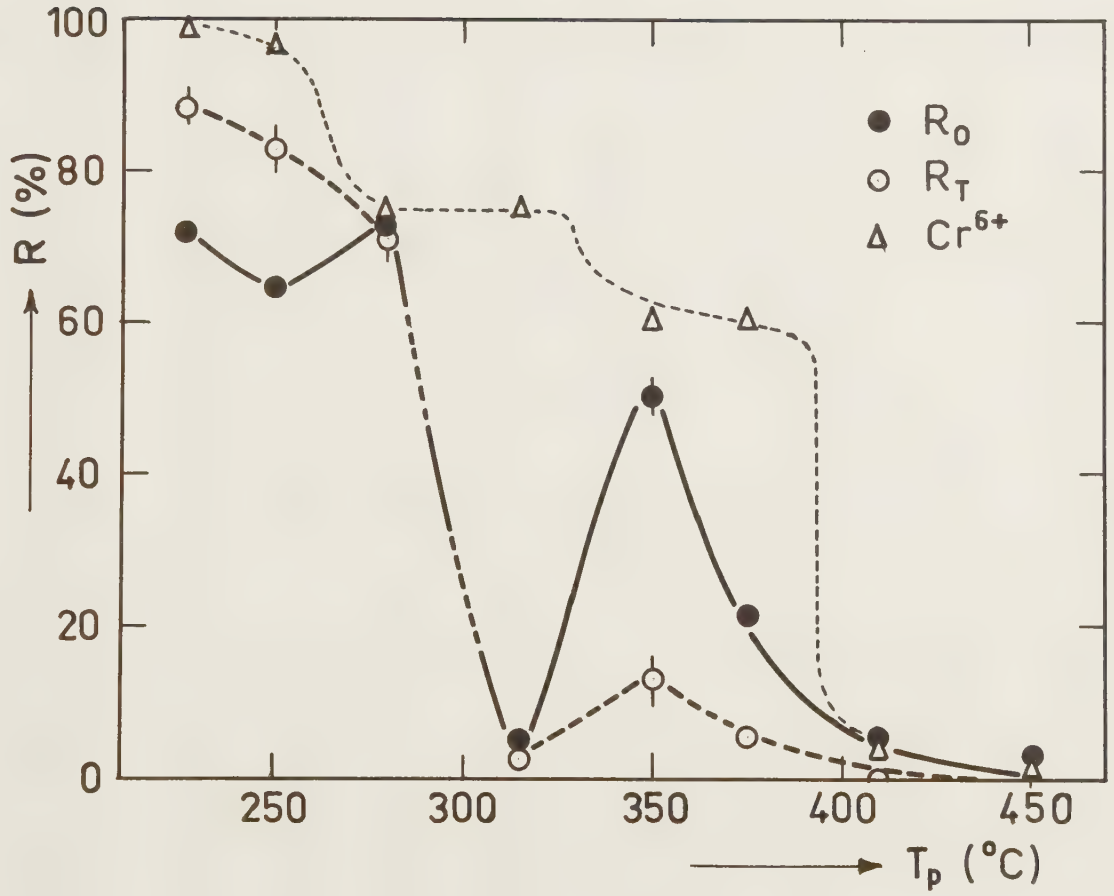

Figure 31

La variation de **R** *en fonction de la température de préparation des oxydes non-stoechiométriques*

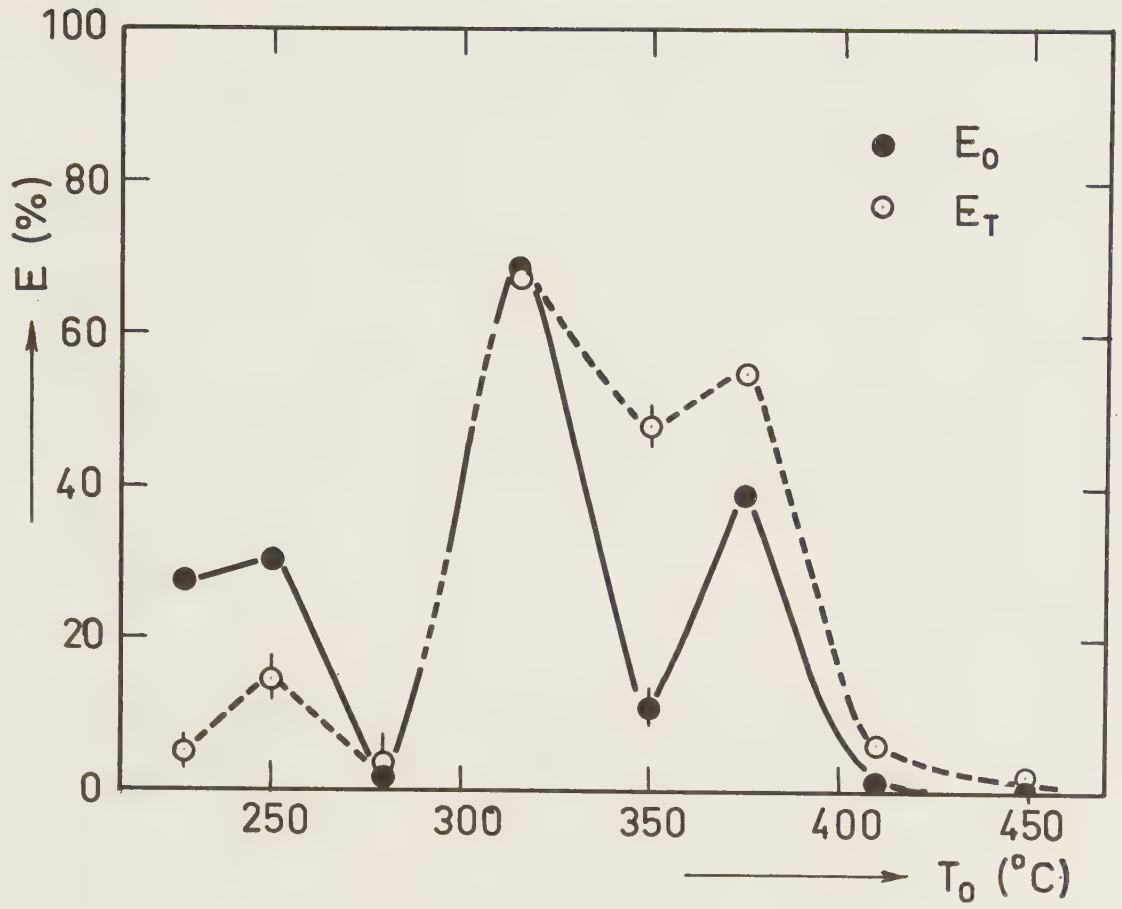

Figure 32

La variation de E en fonction de la température de préparation des oxydes non-stoechiométriques

4.3.3 - Le recuit isothermique

La deuxième série d'oxydes préparés a été utilisée pour étudier l'influence de la concentration des défauts sur l'énergie d'activation du recuit thermique. On a préparé des oxydes de type CrO_{3-y}. La température de préparation et la composition chimique de ces oxydes sont données dans le tableau 14.

TABLEAU 14

Les caractéristiques des oxydes non-stoechiométriques du chrome (deuxième série)

Température de préparation (° C)	Formule chimique de l'oxyde
105	$CrO_{3,00}$
220	$CrO_{2,98}$
249	$CrO_{2,95}$
258	$CrO_{2,90}$
264	$CrO_{2,84}$
269	$CrO_{2,72}$

La rétention initiale de ces oxydes est représentée dans la figure 33 et les isothermes de recuit dans les figures 34 - 36. Ces courbes permettent d'établir la cinétique et de calculer ainsi l'énergie d'activation.

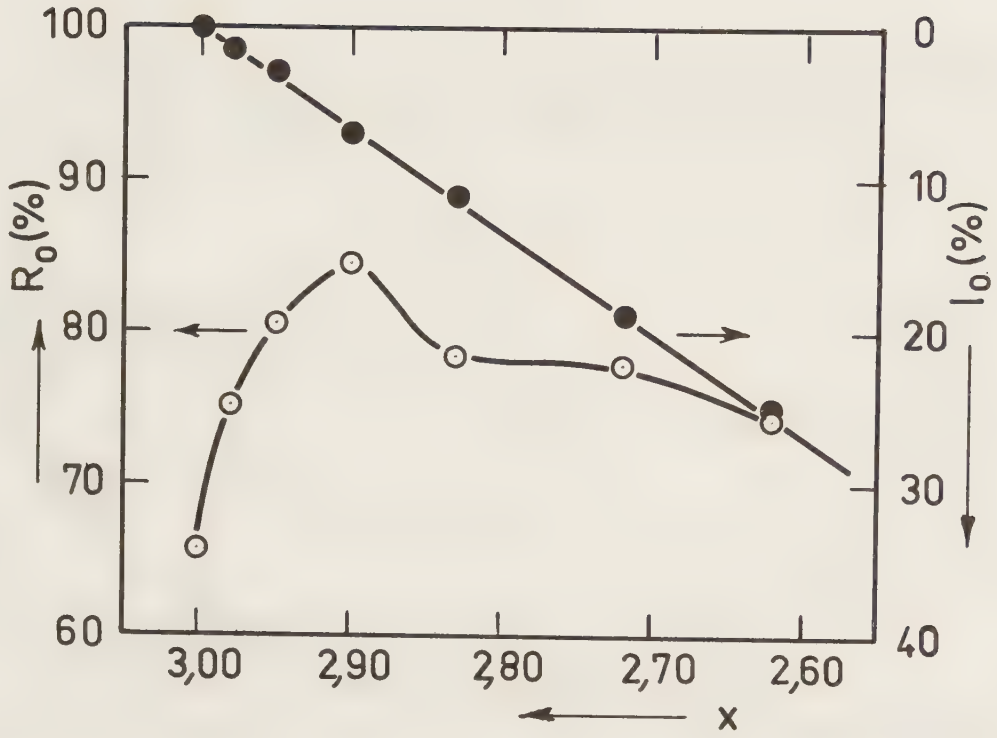

Figure 33

La rétention initiale des oxydes $Cr\,O_{3-y}$

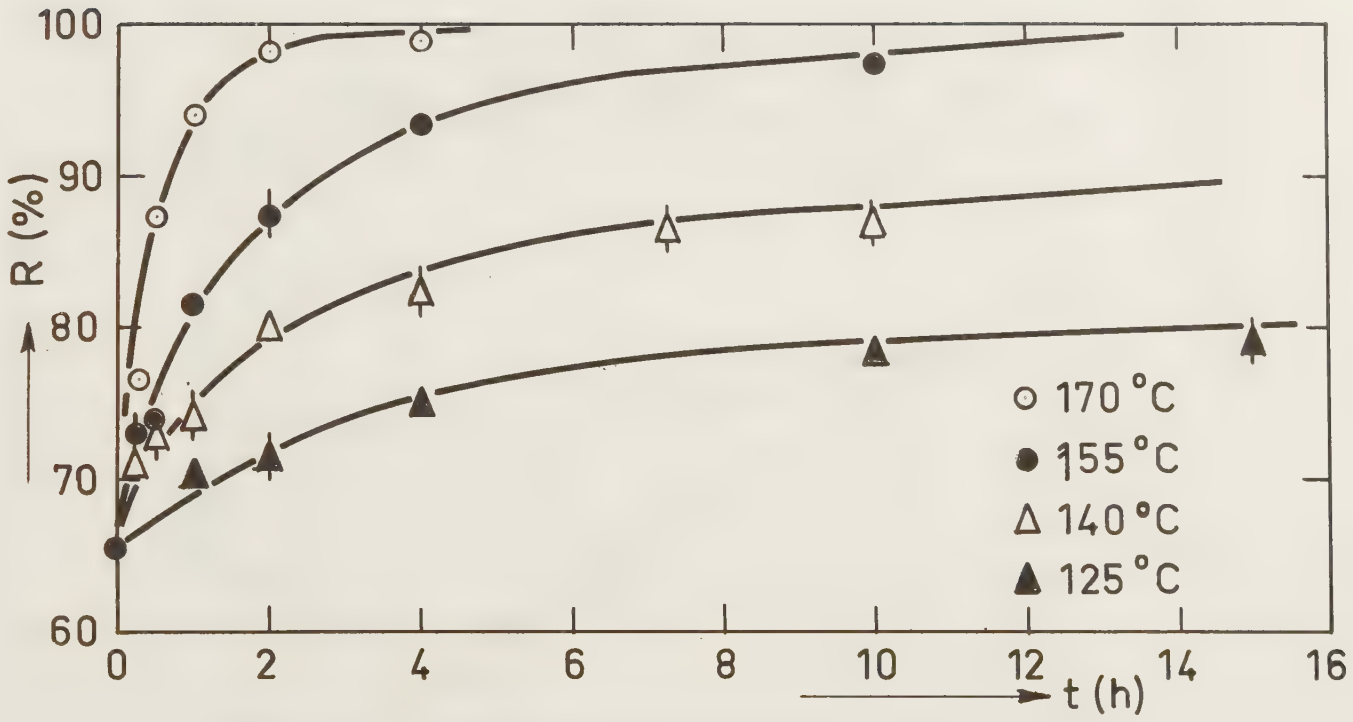

Figure 34

Les isothermes de recuit pour $Cr\,O_3$

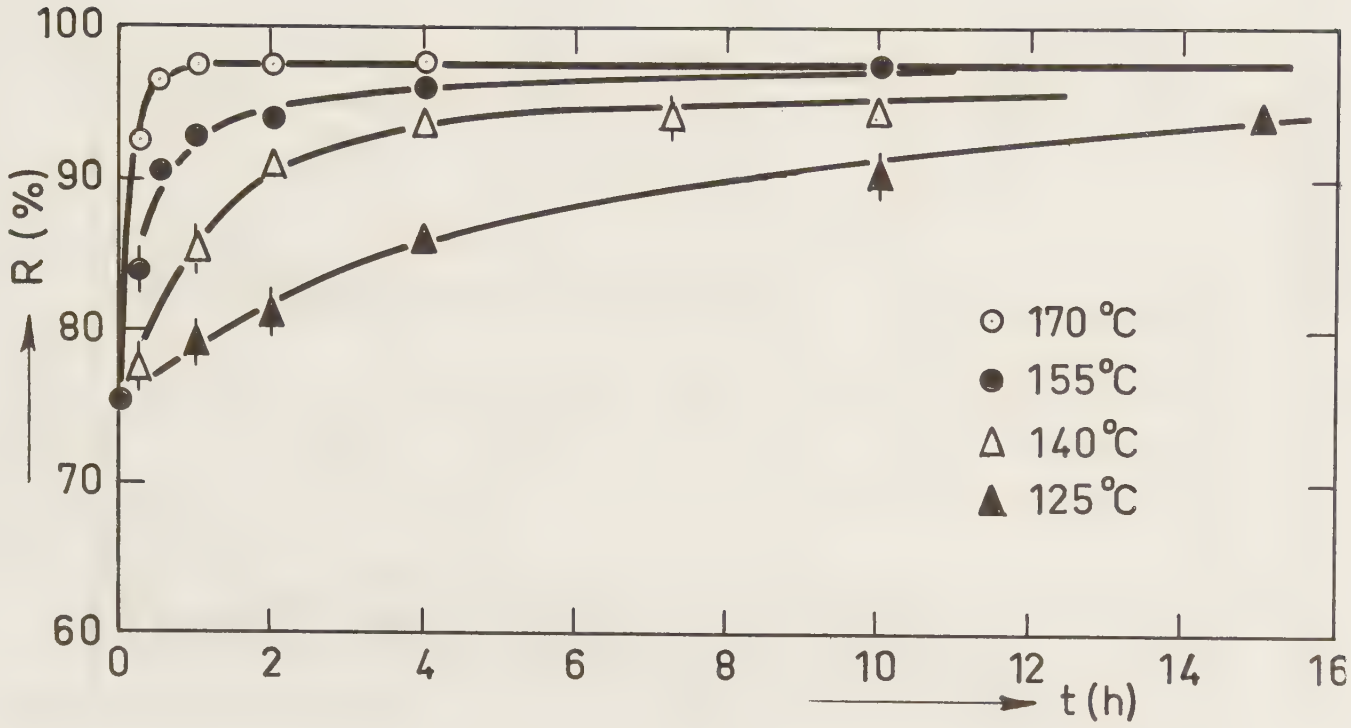

Figure 35

Les isothermes de recuit pour $CrO_{2,98}$

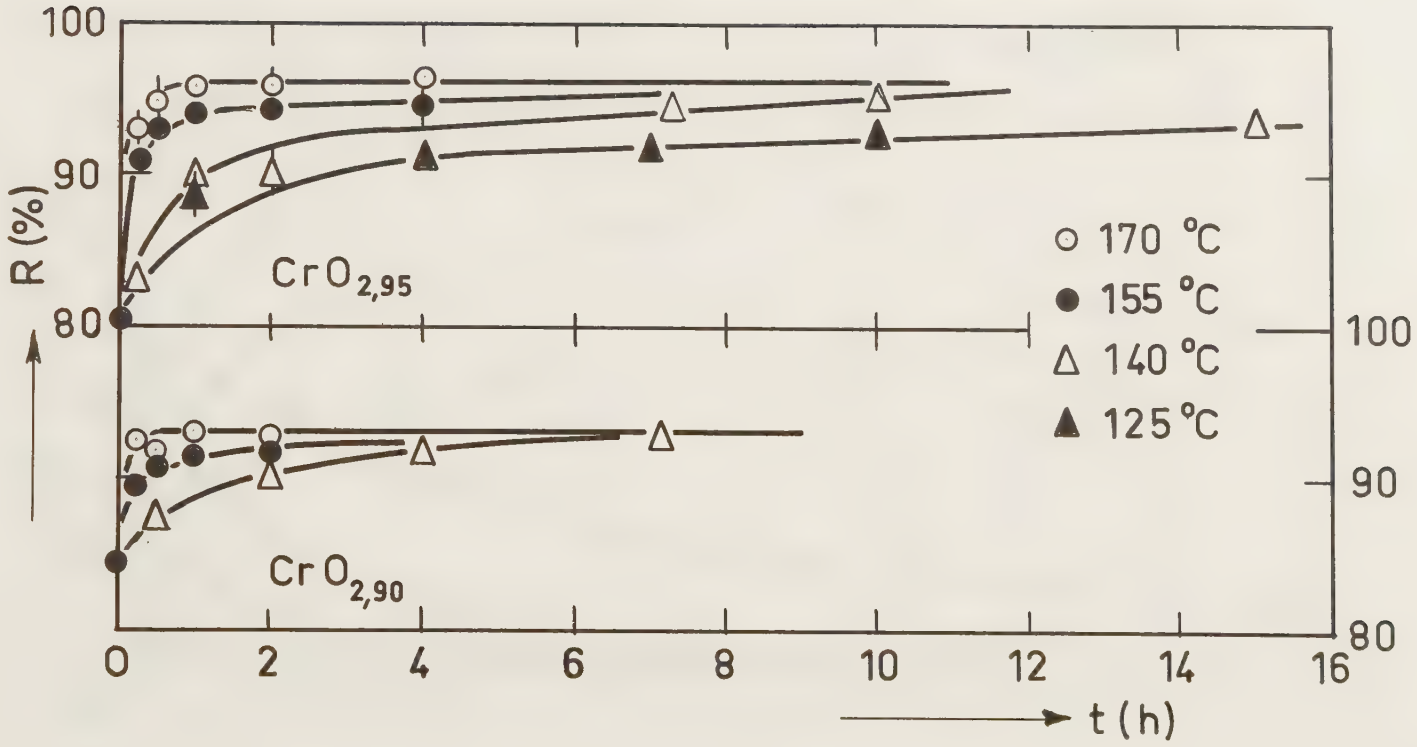

Figure 36

Les isothermes de recuit pour $CrO_{2,95}$ et $CrO_{2,90}$

4.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux soulèvent quatre problèmes principaux :

a) l'explication du fait que le pourcentage de la fraction insoluble, I, est identique à celui de Cr^{3+} oxydique, c'est-à-dire $^{3}R = 100\ \%$;

b) l'explication de la différence entre les effets de recul dans les oxydes qui présentent une seule phase cristallographique et ceux qui présentent les deux phases;

c) l'interprétation de l'anti-recuit;

d) enfin, comment se manifeste l'influence de la concentration des défauts sur la valeur de l'énergie d'activation du recuit thermique.

4.4.1 - Considérations sur le processus de recul

L'égalité entre le pourcentage de radiochrome et celui du chrome initial inactif sous forme de Cr^{3+} oxydique insoluble est assez surprenante. Une hypothèse peut être faite : si par recul, le chrome trivalent ne s'éloigne pas à une distance grande de son site initial et s'il se stabilise sous forme de Cr^{3+}, la reformation des liaisons, ou plutôt, de la symétrie cristalline dans la zone de recul est équivalente à un recuit complet. Cette image est en accord avec la théorie des collisions focalisées.

Une conséquence directe de cette hypothèse conduit à la conclusion que le radiochrome résultant du recul de Cr^{6+}, n'est pas équivalent à celui résulté de Cr^{3+}. Le premier donne par dissolution du chrome trivalent soluble $Cr(H_2O)_6^{3+}$, mais le second est insoluble. Il y a deux possibilités pour expliquer ce fait. Ou la charge électrique (et par conséquent le volume) est différente de celle de Cr^{3+}, ou l'environnement et les interactions avec les ions d'oxygène ne sont pas les mêmes.

Le contraste entre la rétention élevée des oxydes caractérisés par une seule phase cristalline, et les valeurs correspondant aux systèmes à deux phases en contact, pourrait être expliqué par un modèle basé sur l'existence de cristallites dans les corps polycristallins. Il est possible que dans les oxydes qui contiennent deux phases, les atomes de recul peuvent être piégés à la limite des zones ou des cristallites. Ces derniers seraient plus nombreux, auraient un volume plus petit et seraient différents du point de vue cristallographique des oxydes qui ont une seule phase. Ainsi, n'importe quel serait le mécanisme de recuit, la reformation de la structure initiale sera avantagée dans les systèmes monophasiques par rapport à ceux biphasiques.

4.4.2 - Considérations sur le mécanisme du recuit et de l'anti-recuit

On peut définir comme $Cr^{(6+)}$ les espèces de recul qui donnent par dissolution CrO_4^{2-} et comme $Cr^{(3+)}$ celles qui donnent $Cr(H_2O)_6^{3+}$.

Le recuit caractérisé par l'augmentation de R, correspond à une oxydation. C'est-à-dire, dans ce cas, on a un transfert d'électron de l'atome de recul au réseau ou à un atome du réseau. Ce dernier

doit être un accepteur d'électrons. Or dans les semi-conducteurs de type n on sait que par chauffage, les électrons sont élevés dans la bande de conduction. Ainsi le recuit pourrait consister dans la formation d'accepteurs d'électrons par ionisation thermique,

$$Cr^{n+} \overset{T}{\rightleftharpoons} Cr^{(n+i)+} \qquad \text{(VI)}$$

suivie par le transfert d'électron de l'atome de recul à l'atome du réseau

$$Cr^{(3+)} + Cr^{(n+i)+} \longrightarrow Cr^{(6+)} + Cr^{n+} \qquad \text{(VII)}$$

Dans les semi-conducteurs de type p, le chauffage conduit à l'apparition des trous dans la bande de valence

$$Cr^{n+} \overset{T}{\rightleftharpoons} Cr^{(n-i)+} \qquad \text{(IX)}$$

Ces derniers devenant des donneurs d'électrons, l'anti-recuit sera la réformation de l'état de charge initial par l'interaction avec les espèces de recul :

$$Cr^{(6+)} + Cr^{(n-i)+} \longrightarrow Cr^{(3+)} + Cr^{n+} \qquad \text{(X)}$$

Ainsi le caractère ou le sens des réactions des atomes de recul semble être gouverné par le type de semi-conductibilité. Dans le tableau 15 on montre cette corrélation. Le type de semi-conductibilité a été exprimé par l'intermédiaire de la valeur δ. Cette valeur est la différence entre le rapport O/Cr réel de l'oxyde et le rapport O/Cr idéal, c'est-à-dire $\delta = x - x_{idéal}$. Pour $\delta < 0$ on a une semi-conductibilité électronique (type n) et pour $\delta > 0$ une semi-conductibilité par trous (type p).

TABLEAU 15

La corrélation entre le sens du recuit et la semi-conductibilité

L'oxyde	$R_T - R_o$ (%)	Le sens du recuit	Le type de semi-conductibilité
α	+ 21,6 ± 2,2	oxydation	n
$(\alpha + \beta)$	+ 18,3 ± 2,7	oxydation	n
β	+ 1,1 ± 3,2	oxydation	n
$\beta + \gamma$	- 2,2 ± 0,6	réduction	p
γ	- 37,2 ± 3,4	réduction	p
$\gamma + \varepsilon$	- 15,9 ± 0,8	réduction	p
ε (1)	- 5,2 ± 0,7	réduction	p
ε (2)	- 1,8 ± 0,8	réduction	p

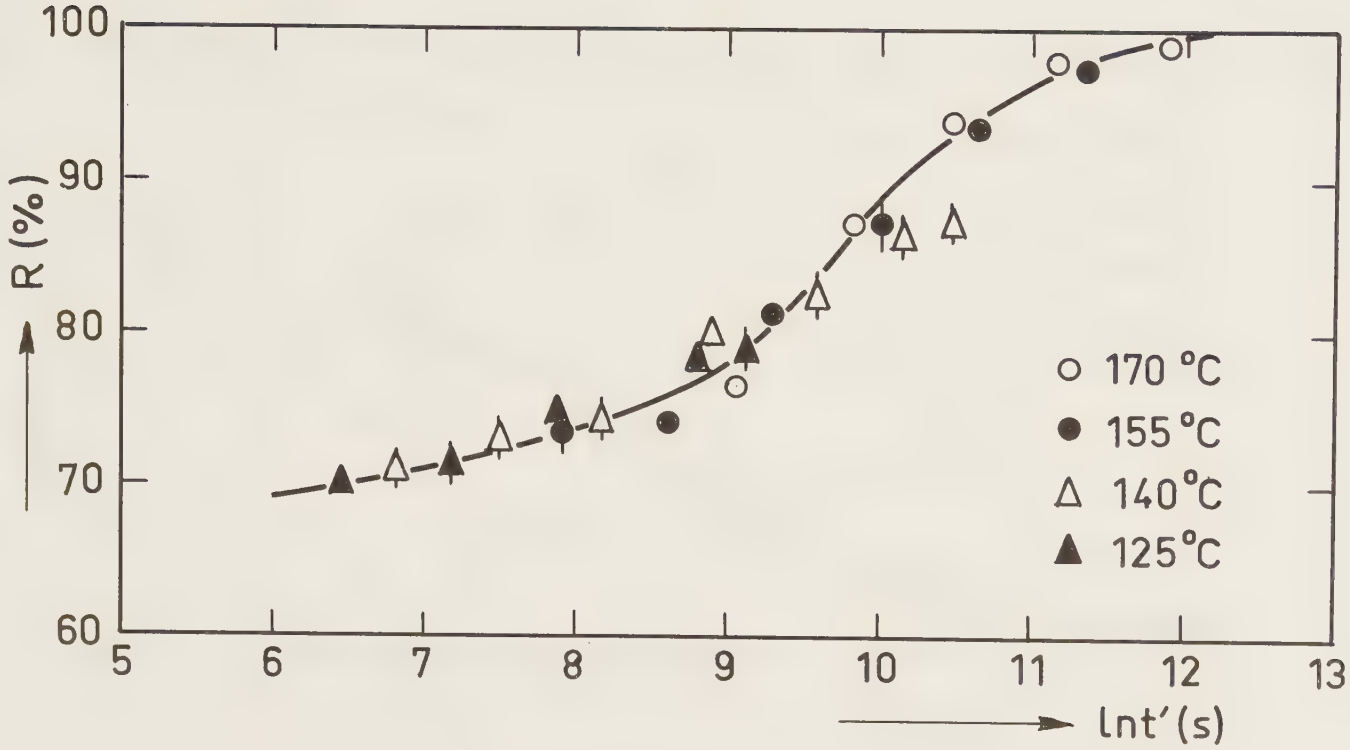

Figure 37

La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 140° C pour CrO_3

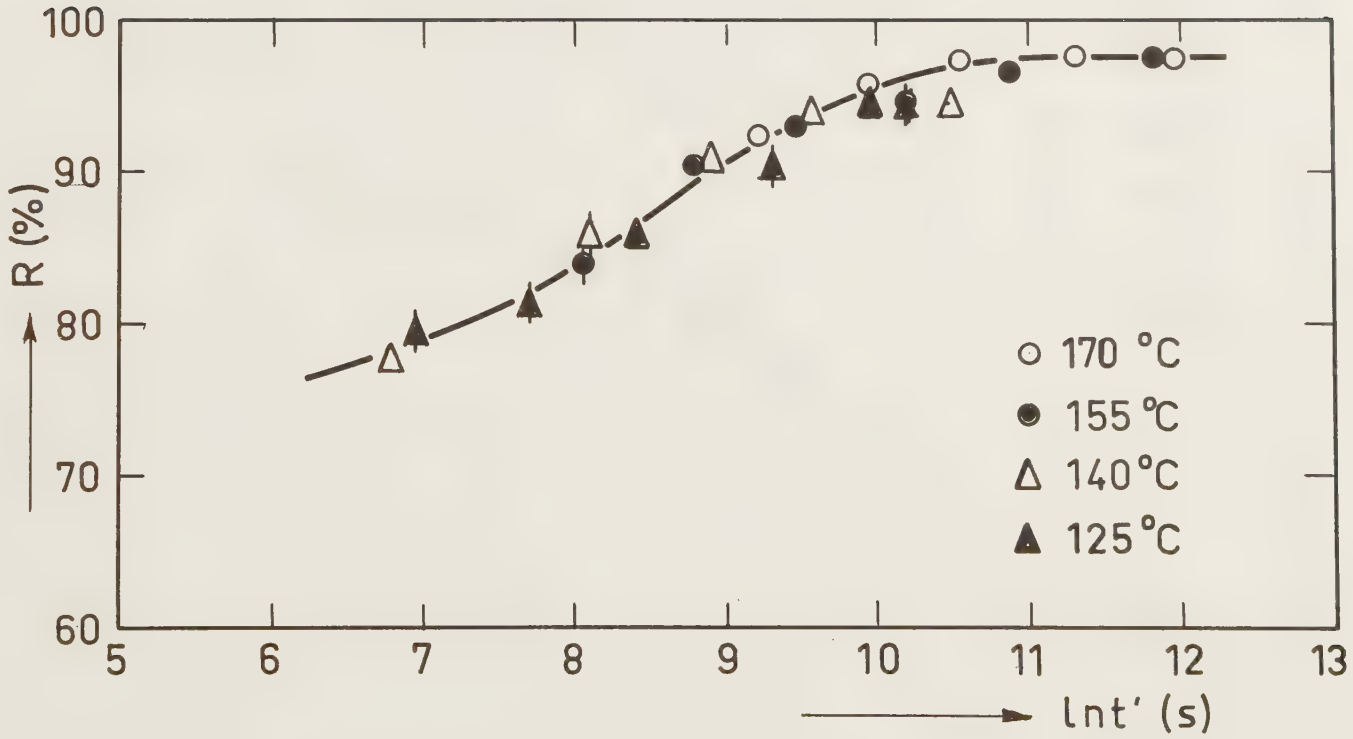

Figure 38

La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 140° C pour $Cr\ O_{2,98}$

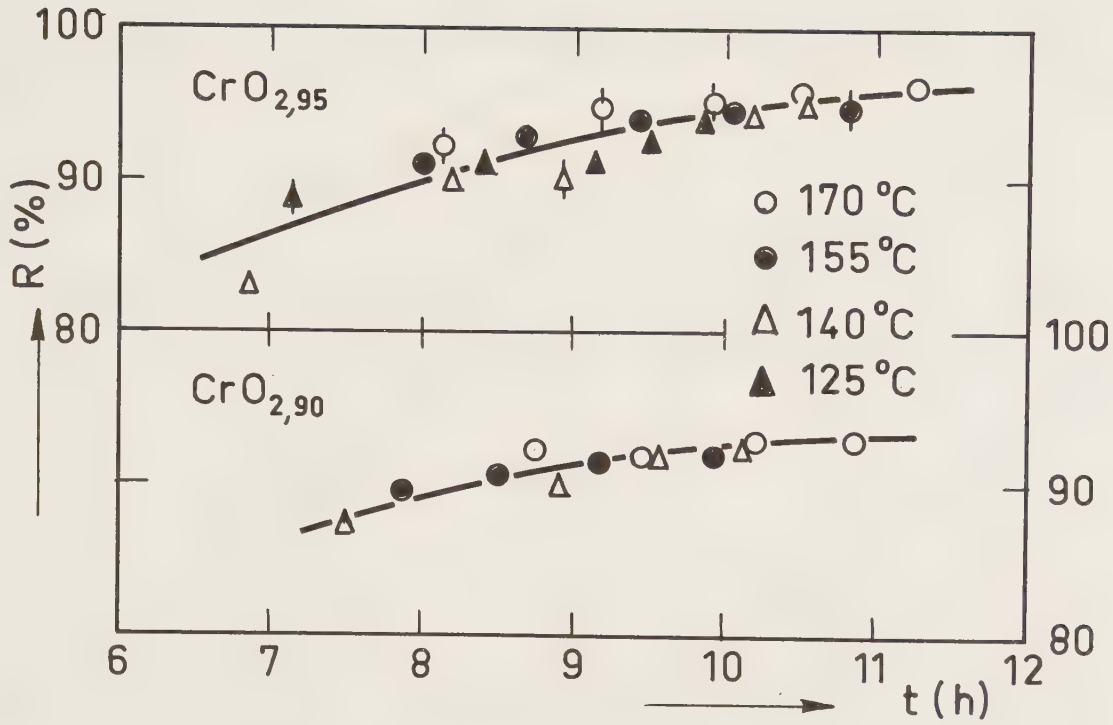

Figure 39

Les courbes composées de recuit rapportées à l'isotherme de 140° C pour $CrO_{2,95}$ et $CrO_{2,90}$

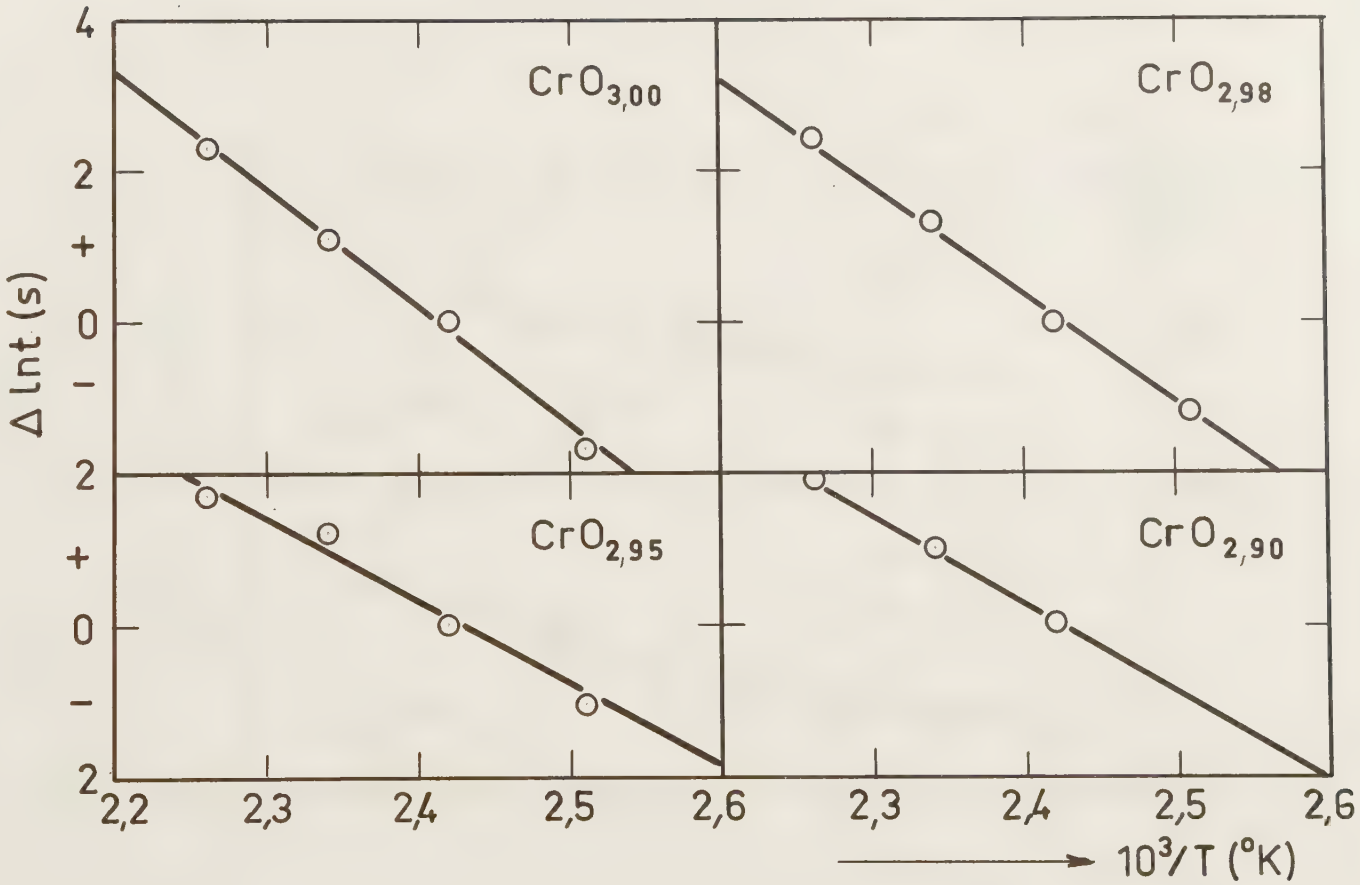

Figure 40

La variation du facteur d'ajustement, Δ Int, en fonction de 1/T, pour les oxydes $Cr\,O_{z-y}$

La corrélation entre les propriétés électriques et les processus de recuit des atomes de recul est un problème encore à étudier. La différence entre le caractère irréversible du recuit et celui réversible de la semi-conductibilité peut avoir une base réelle. Ainsi les niveaux additionnels qui conduisent à une certaine conductibilité ne doivent pas nécessairement être associés aux atomes déplacés, comme c'est le cas des atomes de recul, qui peuvent être considérés comme des pièges efficaces pour les électrons ou les trous.

4.4.3 - La variation de l'énergie d'activation du recuit

Pour les oxydes $CrO_{3,00}$, $CrO_{2,98}$, $CrO_{2,95}$, $CrO_{2,90}$ les isothermes expérimentales nous ont permis l'étude de la cinétique du recuit thermique. Les énergies d'activation ont été déterminées en appliquant le traitement de FLETCHER et BROWN (22).

Les figures 37 - 39 montrent une bonne juxtaposition des isothermes expérimentales. De la variation des facteurs d'ajustement de l'axe du temps en fonction de 1/T (figure 40), nous avons calculé l'énergie d'activation du recuit thermique.

Dans la figure 41, on voit que l'énergie d'activation diminue en présence des défauts (au moins jusqu'à une certaine concentration, après laquelle l'influence de la phase β peut intervenir en modifiant l'allure de la variation).

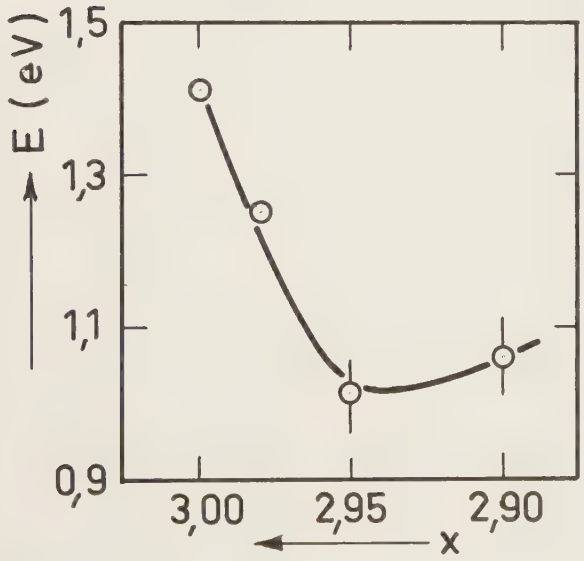

Figure 41

La variation de l'énergie d'activation de recuit thermique des oxydes du chrome en fonction de la non-stoechiométrie

On peut conclure que la diminution de l'énergie d'activation en fonction de la concentration des défauts est un phénomène général, vérifié dans tous les cas étudiés. Cette diminution s'accorde avec le mécanisme électronique proposé pour expliquer le recuit de recul dans les composés oxygénés de chrome.

5 - CONCLUSIONS

Le travail que nous avons effectué pour étudier l'influence des défauts cristallins sur la réactivité des atomes de recul dans les composés oxygénés du chrome, nous a permis de tirer des conclusions en ce qui concerne la phénoménologie, la cinétique et le mécanisme des processus de recuit. Les défauts ont été introduits par dopage, par irradiation avec des radiations ionisantes et par non-stoechiométrie.

La cinétique du recuit thermique a été étudiée sur $K_2 Cr O_4$ pur, dopé au baryum ou irradié en présence de lithium, et sur les oxydes non-stoechiométriques du chrome de la série CrO_3 - $Cr_2 O_3$. On a montré que la cinétique peut être interprétée par des processus distribués en énergie d'activation, mais qu'elle peut être très bien décrite par un traitement qui consiste dans la superposition des isothermes expérimentales par rapport à l'axe du logarithme du temps de recuit. Ce procédé nous a permis le calcul des énergies d'activation du recuit. On a également démontré que la pente de la variation du recuit isochrone en fonction de 1/T est une mesure de l'énergie d'activation.

Dans tous les cas étudiés on a observé que l'énergie d'activation diminue en présence des défauts. D'où la conclusion qu'il résulte au moins un type de défauts communs, n'importe quel a été le procédé utilisé pour les introduire.

Pour interpréter ces résultats on a proposé un mécanisme électronique. Ainsi le recuit des atomes de recul dans $K_2 CrO_4$ correspondrait à l'oxydation des espèces réduites par les trous formés sous l'action des radiations ionisantes :

$$CrO_4^{2-} \xrightarrow{\gamma} CrO_4^{-} \qquad (O)$$

ou résultés par dopage

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow CrO_4^{-} + Ba^{+} \qquad (III)$$

L'interaction entre les trous et les espèces réduites de recul $Cr^{(3+)}$ peut conduire à la reformation de l'état oxydé

$$Cr^{(3+)} + CrO_4^{-} \longrightarrow Cr^{(6+)} + CrO_4^{2-} \qquad (VI)$$

La migration des trous est naturellement favorisée par l'augmentation de la température.

Le mécanisme est le même dans les oxydes de chrome de type n. Dans ce cas les accepteurs d'électrons proviennent de l'ionisation thermique

$$Cr^{n+} \overset{T}{\rightleftharpoons} Cr^{(n+i)+} \qquad (VII)$$

et le recuit va être la conséquence du transfert électronique

$$Cr^{(3+)} + Cr^{(n+i)+} \longrightarrow Cr^{(6+)} + Cr^{n+} \qquad \text{(VIII)}$$

Dans les oxydes de type p , où on a observé une diminution thermo-activée de la rétention (l'anti-recuit), le processus peut être également expliqué par l'intermédiaire de la semi-conductibilité. L'élévation de la température produit par l'intermédiaire du processus

$$Cr^{n+} \overset{T}{\rightleftharpoons} Cr^{(n-i)+} \qquad \text{(IX)}$$

des donneurs d'électrons, qui peuvent interagir avec les espèces de recul oxydées :

$$Cr^{6+)} + Cr^{(n-i)+} \longrightarrow Cr^{(3+)} + Cr^{n+} \qquad \text{(X)}$$

Ce processus inverse, qui a été mis en évidence expérimentalement, est une confirmation de l'applicabilité du mécanisme électronique proposé.

6 - BIBLIOGRAPHIE

[1] - L. SZILARD et T.A. CHALMERS, Nature, *134*, 462 (1934)

[2] - E. AMALDI, O. D'AGOSTINO, E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASETTI et E. SEGRE, Proc. Roy. Soc. *A 149*, 522 (1935)

[3] - H. SUESS, Z. Physik, Chem. *45*, 297, 312 (1940)

[4] - N. BOHR, Phys. Rev. *59*, 270 (1941)

[5] - W. F. LIBBY, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2523 (1947)

[6] - J.M. MILLER, J.W. GRYDER et R.W. DODSON, J. Chem. Phys. *18*, 579 (1950)

[7] - L. FRIEDMAN et W.F. LIBBY, J. Chem. Phys. *17*, 647 (1949)

[8] - J.M. MILLER et R.W. DODSON, J. Chem. Phys. *18*, 865 (1950)

[9] - J.E. WILLARD, Ann. Rev. Nucl. Sci. *3*, 193 (1953)

[10] - P.J. ESTRUP et R. WOLFGANG, J. Amer, Chem. Soc. *79*, 2665 (1960)

[11] - W.F. LIBBY, J. Amer. Chem. Soc. *62*, 1930 (1940)

[12] - G. HARBOTTLE et N. SUTIN, J. Phys. Chem. *62*, 1344 (1958)

[13] - F. SEITZ et J.S. KOEHLER, Solid State Phys. *2*, 305 (1956)

[14] - H. MULLER, Angew. Chem. Internat. Edit. *6*, 133 (1967)

[15] - J.B. GIBSON, A.N. GOLAND, M. MILGRAM et G. VINEYARD, Phys. Rev. *120*, 1229 (1960)

[16] - R.R. WILLIAMS, J. Phys. Colloid Chem. *52*, 603 (1948)

[17] - J.H. GREEN et A.G. MADDOCK, Nature *164*, 788 (1949)

[18] - W. HERR, Z. Elektrochem. *56*, 911 (1952; R.F.C. CLARIDGE et A.G. MADDOCK, Nature *184*, 1932 (1959)

[19] - T. ANDERSEN, Nature *200*, 1094 (1963)

[20] - W.L. BROWN, R.C. FLETCHER et S. MACHLUP, Phys. Rev. *90*, 709 (1953)

[21] - A.G. MADDOCK et M.M. DE MAINE, Can. J. Chem. *34*, 275 (1956)

[22] - R.C. FLETCHER et W.L. BROWN, Phys. Rev. *92*, 585 (1953)

[23] - V. VAND, Proc. Phys. Soc. 55, 222 (1943); W. PRIMAK, Phys. Rev. 100, 1677 (1955)

[24] - J. COBBLE et G.E. BOYD, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1282 (1952)

[25] - M.M. DE MAINE, A.G. MADDOCK et K. TAUGBOL, Disc. Faraday Soc. 23, 211 (1957)

[26] - N. SUTIN et R.W. DODSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 91 (1958)

[27] - T. COSTEA, J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 27 (1961)

[28] - J.C. MACHADO, R.M. MACHADO et J.I. VARGAS, Chem. Effects Nucl. Transf., I.A.E.A., Vienna 1965, V. II, p. 195

[29] - A.G. MADDOCK et J.I. VARGAS, Nature, 184, 1931 (1959)

[30] - A.G. MADDOCK et H. MULLER, Trans. Faraday Soc. 56, 509 (1960)

[31] - T. ANDERSEN et A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. 59, 1641 (1963)

[32] - T. ANDERSEN et A.G. MADDOCK, Nature 194, 371 (1962)

[33] - T. COSTEA et I. NEGOESCU, Z. physik. Chem. Neue Folge 45, 136 (1965)

[34] - K.E. COLLINS et G. HARBOTTLE, Radiochim. Acta 3, 21, 29 (1964)

[35] - A.G. MADDOCK, F.E. TRELOAR et J.I. VARGAS, Trans. Faraday Soc. 59, 924 (1963)

[36] - T. ANDERSEN et A.G. MADDOCK, Trans. Faraday 59, 2362 (1963)

[37] - K. YOSHIHARA et G. HARBOTTLE, Radiochim. Acta 1, 68 (1963)

[38] - T. ANDERSEN, Thèse, Université de Aarhus (1968)

[39] - R. MUXART, P. DAUDEL, R. DAUDEL et M. HAISSINSKY, Nature 159, 538 (1947)

[40] - J.H. GREEN, G. HARBOTTLE et A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. 49, 1413 (1953)

[41] - G. HARBOTTLE, J. Chem. Phys. 22, 1083 (1954)

[42] - A.G. MADDOCK et J.I. VARGAS, Trans. Faraday Soc. 57, 992 (1961)

[43] - T. ANDERSEN et A.G. MADDOCK, Radiochim. Acta 2, 93 (1963)

[44] - M.A. COGNEAU, D.J. APERS et P.C. CAPRON, Radiochim. Acta 8, 143 (1967)

[45] - T. ANDERSEN et K. OLESEN, Trans. Faraday Soc. 61, 781 (1965)

[46] - P. GUTLICH et G. HARBOTTLE, Radiochim. Acta 5, 70 (1966)

[47] - D.J. APERS, K.E. COLLINS, Y.F. GHOOS et P.C. CAPRON, Radiochim. Acta 3, 18 (1964)

[48] - C.H. COLLINS, K.E. COLLINS, Y.F. GHOOS et D.J. APERS, Radiochim. Acta 4, 211 (1965)

[49] - T. ANDERSEN et G. SORENSEN, Trans. Faraday Soc., 62, 3427 (1966)

[50] - P. GUTLICH et G. HARBOTTLE, Radiochim. Acta 8, 30 (1967)

[51] - T. COSTEA et G. PODEANU, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2102 (1967)

[52] - T. COSTEA et G. PODEANU, Radiochim. Acta (sous presse 1968)

[53] - T. COSTEA, I. DEMA et C. MANTESCU, Rev. Roumaine Phys. 8, 59 (1963)

[54] - W.E. PARKINS, G.J. DIENES et F.W. BROWN, J. Appl. Phys. 22, 1012, (1951)

[55] - T. COSTEA, I. DEMA et A. TIPLUICA, Stud. Cercet. Chim. 9, 533 (1961)

[56] - T. COSTEA, I. NEGOESCU, Rev. Roumaine Phys. 10, 561 (1965)

[57] - G. HARBOTTLE et N. SUTIN, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 267 (1959)

[58] - T. COSTEA, Thèse, Institut Polytechnique de Timisoara (1966)

[59] - C. MANTESCU et T. COSTEA, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 323 (1966)

[60] - A. NATH, K.A. RAO et V.G. THOMAS, Indian J. Chem. 2, 331 (1964)

[61] - K.A. RAO et A. NATH, Radiochim. Acta 5, 162 (1966)

[62] - T. COSTEA, J. Inorg. Nucl. Nucl. Chem. 17, 20 (1961)

[63] - T. COSTEA et I. DEMA, Stud. Cercet. Fiz. 14, 571 (1963)

[64] - P.N. DIMOTAKIS et M.I. STAMOULI, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 473 (1963)

[65] - T. COSTEA et I. NEGOESCU, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 323 (1966)

[66] - C. MORIN et G. GAILLET, Rapport interne non diffusé (1967)

[67] - F. BAUMGARTNER et A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc.

[68] - G. DIENES, Phys. Rev. 91, 1283 (1953)

[69] - O. GLESMER, U. HAUSCHILD et F. TRUPEL, Z. Anorg. Allg. Chem. 227, 113 (1954)

[70] - R.J. SCHWARZ, I. FANKUCHEN et R. WARD, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1626 (1952)

[71] - S.W. WELLER et S.E. VOLTZ, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4695 (1954).

Manuscrit reçu le 28 Octobre 1968

7 - FIGURES

Figure 1 - L'influence des conditions d'irradiation et du dopage sur la rétention initiale dans K_2CrO_4 dopé avec du $BaCrO_4$.

Figure 2 - Les isothermes de recuit de K_2CrO_4, irradié dans les conditions C.

Figure 3 - Les isothermes de recuit de K_2CrO_4 dopé avec 10^{-4} M $BaCrO_4$, irradié dans les conditions C.

Figure 4 - Les isothermes de recuit de K_2CrO_4 dopé avec 10^{-3} M $BaCrO_4$, irradié dans les conditions C.

Figure 5 - Les isothermes de recuit de K_2CrO_4 dopé avec 10^{-2} M $BaCrO_4$, irradié dans les conditions C.

Figure 6 - Les isothermes de recuit de K_2CrO_4 pur et de K_2CrO_4 dopé avec $BaCrO_4$, irradiés dans les conditions B.

Figure 7 - La variation du recuit isochrone, $R_{10h} - R_o$, en fonction de 1/T, pour K_2CrO_4 pur et K_2CrO_4 dopé avec $BaCrO_4$, irradiés dans les conditions C.

Figure 8 - La variation de F (E) et de T_o en fonction de la concentration de $BaCrO_4$ pour K_2CrO_4 irradié dans les conditions C.

Figure 9 - La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour K_2CrO_4 (C).

Figure 10 - La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour K_2CrO_4 : 10^{-4} M $BaCrO_4$ (C).

Figure 11 - La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour K_2CrO_4 : 10^{-3} M $BaCrO_4$ (C).

Figure 12 - La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 200° C pour K_2CrO_4 : 10^{-2} M $BaCrO_4$ (C).

Figure 13 - Les courbes composées de recuit rapportées à l'isotherme de 200° C pour K_2CrO_4 dopé avec du $BaCrO_4$ (B).

Figure 14 - La variation du facteur d'ajustement, Δlnt, en fonction de 1/T pour K_2CrO_4 dopé avec $BaCrO_4$ (C).

Figure 15 - La variation du facteur d'ajustement, Δlnt, en fonction de 1/T pour K_2CrO_4 dopé avec $BaCrO_4$ (B).

Figure 16 - La variation du logarithme du temps, correspondant à la même rétention, en fonction de 1/T, pour K_2CrO_4 (C).

Figure 17 - *Le spectre de l'énergie d'activation du recuit, pour* $K_2 CrO_4$ *(C).*

Figure 18 - *La variation de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de baryum dans le chromate de potassium.*

Figure 19 - *Les répartitions de* ϕ_{th}, ϕ_r, δ_γ *dans la colonne thermique de la pile EL. 3 (puissance 13,8 MW).*

Figure 20 - *La variation de la rétention de* $K_2 CrO_4$ *(grains) en fonction du temps d'irradiation.*

Figure 21 - *La variation de la rétention de* $K_2 Cr O_4$ *(poudre) en fonction du temps d'irradiation.*

Figure 22 - *La variation de la rétention de* $K_2 Cr O_4$ *irradié en présence de* $Li_2 CO_3$ *(1 : 1 M) en fonction du temps d'irradiation.*

Figure 23 - *La variation de la rétention de pseudo-plateau,* $R_{50\,h}$, *en fonction du logarithme de l'intensité de la dose des radiations ionisantes, pour* $K_2 Cr O_4$ *et* $K_2 Cr O_4 : Li_2 CO_3$.

Figure 24 - *La variation de la rétention de* $K_2 Cr O_4$ *(poudre) en fonction de la dose.*

Figure 25 - *La variation de la rétention de* $K_2 Cr O_4$ *(poudre) en fonction de la dose.*

Figure 26 - *La variation de la rétention* $K_2 Cr O_4$ *irradié en présence de* $Li_2 CO_3$ *(1 : 1 M), en fonction de la dose* $(\alpha + t)$.

Figure 27 - *La variation du recuit isochrone,* R_{5h}, *de* $K_2 Cr O_4$, *pur et irradié en présence de* $Li_2 CO_3$, *en fonction de* $1/T$.

Figure 28 - *La variation de la rétention de* $K_2 Cr O_4$ *en fonction de la dose des radiations ionisantes.*

Figure 29 - *La variation de F (E) en fonction de la dose des radiations ionisantes pour* $K_2 Cr O_4$.

Figure 30 - *La variation du rapport O/Cr des oxydes non-stoechiométriques en fonction de la température de préparation.*

Figure 31 - *La variation de R en fonction de la température de préparation des oxydes non-stoechiométriques.*

Figure 32 - *La variation de E en fonction de la température de préparation des oxydes non-stoechiométriques.*

Figure 33 - *La rétention initiale des oxydes* $Cr O_{3-y}$.

Figure 34 - *Les isothermes de recuit pour* $Cr O_3$.

Figure 35 - *Les isothermes de recuit pour* $CrO_{2,98}$.

Figure 36 - *Les isothermes de recuit pour* $CrO_{2,95}$ *et* $CrO_{2,90}$.

Figure 37 - *La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 140° C pour* $Cr O_3$.

Figure 38 - *La courbe composée de recuit rapportée à l'isotherme de 140° C pour* $Cr O_{2,98}$.

Figure 39 - *Les courbes composées de recuit rapportées à l'isotherme de 140° C pour* $CrO_{2,95}$ *et* $CrO_{2,90}$.

Figure 40 - *La variation du facteur d'ajustement,* Δ *lnt, en fonction de 1/T, pour les oxydes* CrO_{3-y}.

Figure 41 - *La variation de l'énergie d'activation de recuit thermique des oxydes du chrome en fonction de la non-stoechiométrie.*

*

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Les applications de l'effet Mössbauer en chimie "

Vu et approuvé :
Paris, le 9 Octobre 1968
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. POITOU

Vu
et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
J. ROCHE

Sonovision - Imprimerie
104, rue Castagnary - Paris-XV°
Dépôt légal n° 199 - 1969